

FLUID CURABLE COMPOSITIONS CONTAINING PARTICULATE FILLERS AND COMPOSITE POLYMERIC MATERIALS OBTAINED THEREFROM

Patent number: JP51005383
Publication date: 1976-01-17
Inventor: PIITAA JOOJI OZUBOON; DESUMONDO
UIRUFURIIDO JON OZUM; BARIJ JON TOOPU
Applicant: ICI LTD
Classification:
- **International:** C08F2/44; C08G2/10; C08G65/02; C08L33/04;
C08L63/10; C08F2/44; C08G2/00; C08G65/00;
C08L33/00; C08L63/00; (IPC1-7): C08F2/44; C08K3/00
- **European:** C08F2/44; C08G2/10; C08G65/02; C08L33/04;
C08L63/10
Application number: JP19750063574 19750529
Priority number(s): GB19740023751 19740529

Also published as:

NL7506347 (A)
LU72589 (A)
JP60084364 (A)
GB1493393 (A)
FR2273040 (A1)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for JP51005383

Abstract of corresponding document: **GB1493393**

The mixture contains an organic liquid which is polymerisable to form a solid polymer and whose viscosity at the moulding or forming temperature of the mixture is not more than 5 Pa.s. Dispersed in this liquid by means of a polymeric dispersant are finely divided particles of at least one inorganic filler in a proportion of at least 20 % by volume, if desired up to 90 % by volume, based on the total volume of the mixture. The dispersant keeps the filler particles in the polymerisable liquid in the state of a stable, deflocculated dispersion. The dispersant has in the molecule at least one chain-like component which is solvated by the polymerisable liquid and additionally contains at least one grouping which is capable of association with and attachment to the filler particles. The mixture is prepared by dispersing the particulate inorganic filler in the polymerisable organic liquid in the presence of the polymeric dispersant. Owing to the low viscosity of the mixture, it can be made into complicated shapes simply by casting and then be cured to form corresponding shaped articles composed of a composite multicomponent material in which the particulate inorganic filler is dispersed as a reinforcing material in an organic polymer matrix. Mouldings constructed in this way are obtainable in a simple manner and exhibit improved mechanical properties.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

公開特許公報



(2000円)

優先権主張 出願番号
イギリス国 1974年5月29日 23751
国 年 月 日
国 年 月 日
国 年 月 日

特許

第 号
(特許法第30条第1項第2号の規定により特許出願)
優先権主張
昭和50年5月29日

特許庁長官殿

1. 発明の名称 成形用の安定な流動硬化性組成物

及びその製造法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 2

3. 発明者

住所 イギリス国、バッキンガムシャー、パーン・エンド・コレス・エンド、リバーサイド、5

氏名 ビーター・ジョージ・オズボーン 外2名

4. 特許出願人

住所 イギリス国、ロンドン市、エスタブリッシュ、1 ミルバンク、イムペリアルケミカルハウス (各号の記載なし)

(961) 名称 イムペリアルケミカル・インダストリーズ・リミテッド

代表者 アーノルド・アーサー・ミーズ

国籍 イギリス国

5. 代理人

住所 〒105 東京都港区西新橋1丁目2番9号

三井物産館内 電話(591)0261番

(2400) 氏名 金 丸 義 男 外4名
金丸特許事務所内 (0143) 氏名 朝 内 忠 夫 外3名

①特開昭 51-5383

④公開日 昭51.(1976) 1.17

②特願昭 50-60574

②出願日 昭50.(1975) 5.27

審査請求 未請求 (全36頁)

庁内整理番号 7042 45

7042 45

7042 45

6692 48

⑤日本分類

26(1)B0

26(1)A103

26(1)A211

26(1)A11

⑤ Int. Cl²

C08F 2/44

C08K 3/00

明 細 書

1. 発明の名称

成形用の安定な流動硬化性組成物及びその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 次の成分：

(A) 本組成物を成形すべき温度において50ボイズ以下の粘度を有しかつ重合により固体重合体を生成し得る有機液体；

(B) 本組成物の少くとも20容量%を構成する、少くとも一種の無機充填剤の本文に定義される如き微細粒子；及び

(C) 充填剤粒子(B)を重合性液体(A)中に安定に溶解された分散物の状態で保持せしめる本文に定義される如き重合体状分散剤；

を含有してなる成形用の安定な流動硬化性組成物。

(2) 本組成物を成形すべき温度において50ボイズ以下の粘度を有しかつ重合により固体重合体を生成し得る有機液体(A)中に、少くとも一種の無機充填剤の本文に定義される如き微細粒子(B)を、

本文に定義される如き重合体状分散剤(C)の存在下で、該充填剤粒子が本組成物の少くとも20容量%を構成するように分散させることからなる、特許請求の範囲第(1)項に記載される成形用の安定な流動硬化性組成物の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は改良された成形加工特性を有する新規な硬化性組成物、かかる組成物の製造法並びにかかる組成物を、ある状況下で所望の剛性、強度及び強靱性の組合せを有しかつ良好な耐摩耗性及び耐火性の如き他の有用な性質をも有する複合材の製造に使用することに關する。特に本発明は、少くとも一種の無機物質の粒子の重合性有機液体状ブリーカー中の分散物を含む成形用の安定な流動硬化性組成物、かかる組成物の製造法並びにその硬化により有機重合体マトリックスとそのマトリックス中に分散されかつそれに結合された粒状無機強化相とからなる多成分複合材を製造することに関する。

重合体を安価にするため及び/又は材料をより

脚性にするために非繊維質粒状充填剤の配合により重合体を増量することは公知である。しかしながら、かかる充填剤と重合体との簡単な混合は通常きわめて弱くかつ脆い製品を与える。最近、重合体マトリックスと充填剤粒子との間に強力な結合を確保させるとより強い複合材が得られることが実証された。今般本発明者は、重合体状分散剤の存在下で重合体マトリックス中に高粒子濃度で安定に分散される微細な充填剤粒子を使用することによつて、従来の複合材より脚性で強力かつ強靱な利用度の高い複合材を得ることができることを知見した。更に本発明者は、かかる分散剤の使用により重合性液体中の高濃度の微細充填剤粒子を含む高流動性組成物が調製でき、かかる組成物は硬化により前述の如き優れた複合材を直接形成せしめることを認めた。

従つて本発明は、(A)組成物を成形すべき温度においてよりボイズ以下の粘度を有しかつ重合して固体重合体を生成し得る有機液体、(B)少なくとも一種の無機充填剤の物記に定義される如き微細粒子

(この粒子は全組成物の少くとも20容積%を構成する)及び(C)該充填剤粒子を該重合性液体中に安定に溶解された分散物の状態で保持せしめる後に定着される如き重合体状分散剤を含有してなる成形用の安定な流動硬化性組成物を提供するものである。

本発明による組成物の成分(A)として用いられる重合性有機液体とは下記の群から選んだ物質の一つを意味する:-

- (a) 重合により、重合体鎖中の反復単位が炭素-炭素結合あるいは、酸素、窒素又は珪素の如き異原子が介在した炭素-炭素結合により結合されている固体重合体を生成させ得る液状単量体又は二種以上の単量体の液状混合物。この単量体の重合は触媒生成物を生成させず起ることが好ましい。換言すれば、好ましい単量体は結合転位反応により重合するものである。かかる反応は次の型のものであり得る
- (i) ビニル、ビニリデン又は他の同様な不飽和単量体の過酸化物又はアゾ化合物の如き

慣用のフリーラジカル開始剤あるいは慣用の陽イオン又は陰イオン開始剤の存在下における付加重合;

(ii) 陽イオン又は陰イオン開始剤を用いる開環性環状単量体の付加重合;

(iii) 所望ならば慣用触媒の存在下における結合転位型縮合反応。

型(ii)の好ましい液状単量体の例は、アクリル酸及びメタクリル酸と炭素数1〜18個の脂肪族、脂肪族又は芳香族アルコールとのエステル、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート及びジエチルアミノエチルメタクリレートの如きエチレン性不飽和単量体; ステレ-

ン、ビニルトルエン及びジビニルベンゼンの如きビニル芳香族化合物並びにこれらの化合物とクロロフェニルマレイミド及びモノブチルマレイエートの如きマレイン酸又はフマル酸誘導体との混合物; アリルジグリコールジカーボネートの如きアリルエーテル及びエステル; 並びにアクリロニトリル、メタクリロトリル、酢酸ビニルの如きビニルエステル、ビニルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニリデン及びビニルピロリドン等の他の単量体である。

型(iii)の好ましい液状単量体の例は、環状エーテル、特にグリシジルエーテル、例えばアルキル-及びアリールグリシジルエーテル並びに“Caroura”E (これはエピクロロヒドリンと“Versatic”酸-登録商標-として知られる炭素数9〜11個の分岐鎖モノカルボン酸の混合物との反応生成物であり、登録商標である)の如きグリシジルエステルである。他の例はトリオキサンの如きホルマール; β -プロピオラクトン及び ϵ -カプロラクトンの如きラクトン及び環状エ-

ステル； ϵ -カプロラクタム、ラウリル ラクタム及びピロリドンの如きラクタム及び環状アミド；オクタメチル シクロテトラシロキサンの如き環状シロキサン等である。

好ましい群の液状単量体の更に別の例は、前記型(II)の反応により重合する次の組の共反応剤である：ポリアミンとポリイソシアネート、ポリオールとポリイソシアネート及びポリカルボン酸（又はその無水物）とポリエポキシド。適当なポリアミンはエチレンジアミン、ヘキサメチレン ジアミン、デカメチレン ジアミン、ジエチレン トリアミン、ピペラジン、 m -及び p -キシレンジアミン、 m -及び p -フェニレンジアミン等である。適当なポリオールはエチレングリコール、ジエチレン グリコール、トリメチレン グリコール、テトラメチレン グリコール、ヘキサメチレン グリコール、テトラメチル エチレングリコール、ネオペンチルグリコールトリメチロールプロパン、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 3-及び1, 4-シクロヘ

キサラン ジオール、 p -キシレン グリコール等である。適当なポリイソシアネートはヘキサメチレン ジイソシアネート、2, 4-及び2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアナト ジフェニル メタン等である。適当なポリカルボン酸又はその無水物はコハク酸、アジピン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、1, 3-及び1, 4-シクロヘキサジカルボン酸等である。適当なポリエポキシドは1, 4-ブタンジオール、グリセリン、レゾルシン及びビスフェノールAのグリシジルエーテル；ビス-2, 3-エポキシ シクロペンチル エーテル等である。

(b) 予め形成された少くとも一種の重合体と重合により固体重合体生成物を与え得る少くとも一種の単量体との混合物。この単量体は前記の(a)に記載したものと同一であり得るが、この場合も結合転位型の重合を受けるものが好ましい。予め形成された重合体は単量体成分中の溶液又は分散液状のものであることができ、またその重合体は単

量体成分の重合により生成される重合体と同じでも異なるものでもよい。予め形成された重合体が単量体成分中に可溶である場合、その重合体は単量体の重合により生成される重合体と混和性でも不混和性でもよい。また重合体は単量体によるグラフト化を受けるものでもよい。

予備形成重合体は任意の重合方式により生成でき、この目的には重合中に副生成物が形成されるか否かは問題ではない。例えば、重合体は溶融物又は溶液中の重合、懸濁重合あるいは水性又は非水性分散重合により生成させ、慣用法により単離できる。予備形成重合体を重合性液体中にこれに不溶性の分散コロイド粒子の形で存在させようとする場合には、これら粒子は塊状重合体を所要の程度に粉碎することによつて形成できるが、より好都合には水性又は非水性分散重合法を用いることによつて直接に形成できる。水性分散重合法は公知文献に詳細に説明されており、非水性重合法も例えば英国特許第94/305号、第1052241号、第1122397号、第1123611号、-

第1143404号及び第1231614号明細書に記載されている。

重合性液体の単量体成分の硬化により形成される重合体と不混和性である予備形成重合体を使用することによつて、重合体マトリックスそれ自体が硬化中に形成された重合体からなる連続成分と予備形成重合体の粒子からなる分散成分とを通常有する改質された複合相である複合材が最終的に得られる。かしくて、例えばガラス質重合体マトリックスをそれに予備形成ゴム質重合体の粒子を配合することにより改質できる。別法として、ゴム質重合体を最初単量体中に溶液状で存在させて重合が進行するにつれて相分離せしめることもできる。更に別法として、重合体の相間の中界面に強いイオン結合力が現れるようにすることもできる。かかる方法は重合体分散液及び複合材の分野において周知である。

本発明で適当に使用される重合体/単量体混合系の例は次のものを包含する：

(1) (i) 不飽和ポリエステル、ビニル系又はビ

ニリデン基末端ウレタン、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂の如きアミノプラストのヒドロキシアルキル アクリル酸又はメタクリル酸エステル付加物及びエポキシ樹脂のアクリル酸又はメタクリル酸付加物の如き反応性重合体を少くとも一種のエチレン性不飽和単量体中に溶解させたシロップ；(iii) α, ω-ヒドロキシ ポリエーテル、ポリエステル又はポリブタジエンの如きポリヒドロキシ重合体とポリイソシアネートとの混合物；(iv) エポキシ化ポリブタジエン及びノボラックの如きポリエポキシド含有重合体又はエピクロルヒドリン及びビスフェノール A のオリゴマー状シグリシル エーテルとポリアミン又は無水物との混合物；

(2) 単量体中に溶解された非反応性重合体のシロップ；硬化時に形成される重合体が予備形成重合体と混和性であるものはポリ(メチル メタクリレート)/メチル メタクリレート及びポリ(2, 6-ジメチルフエニレンオキシド)/スチレンを包含する。これら二種の重合体が不混和性であるものはポリイソブレン/アクリロニトリル、

ポリ(ブチル アクリレート)/メチル メタクリレート及びセルロース アセテート ブチラート/メチルメタクリレートを包含する；

(3) 重合体が不溶性である単量体中の重合体分散液、例えばメチルメタクリレート単量体中の架橋ポリ(メチルメタクリレート)で包封されたポリブタジエン ミクロゲル、メチル メタクリレート又はブチルアクリレート中のポリアクリロニトリル、アクリロニトリル中の架橋ポリ(ブチルアクリレート)及びメチルメタクリレート中のポリ塩化ビニル。

(c) 任意既知の重合機構、好ましくは前記(a)に記載の結合転位機構により完全に重合し得る部分重合された物質、即ちプレポリマー。かかるプレポリマーは、1, 2-不飽和ポリブタジエン及びビニル末端ポリエステル等の如き低分子量不飽和オリゴマー；エポキシ化ノボラック及びポリブタジエンの如きポリエポキシド；及び段階重合を受ける物質の部分反応により得られるプレポリマー、即ち単量体から重合体への高度転化において高分子

量生成物を生成させるにすぎないものを包含する。これらの物質の例は型(iii)の反応により重合する前記(a)に記載の共反応剤の組である。

重合性液体(A)は(a)、(b)又は(c)のいずれにせよ、重合時に結晶性重合体又は非晶質重合体を生成させるようなものであり、後者の重合重合体はガラス質又はゴム質、即ちそれぞれ環境温度以上又は以下であるガラス転移温度を有し得る。重合体中には通常一組に使用される如き非反応性可塑剤を配合し得る。

重合性有機液体が本発明の硬化性組成物を成形する温度で50ポイズ以下の粘度を有すると定義する場合、これは液体の粘度が硬化性組成物から複合材を成形加工する際に実際上最も重要となる温度であるという事実を重視するものである。この温度における粘度が高すぎると組成物を成形できる容易性が低下する。しかしながら、成形を上昇温度で行う場合には粘度は通常温度の上昇と共に低下するので、単量体は室温で50ポイズより高い粘度を有してもよい。組成物の成形及び硬化

をそれぞれ行う温度は必ずしも一致する必要はない。

重合性液体の粘度は成形温度で10ポイズ以下、なるべく1ポイズ以下であることが好ましい。

重合性有機液体(A)中に安定に分散される粒状無機充填剤(B)は特性的に高い剪断弾性率、即ち50N/cm²以上、好ましくは100N/cm²以上の剪断弾性率をもつ固体物質である。別法として、適当な固体物質は100より大きいヌーブ硬度をもつ物質として定義することもできる。適当な固体物質の例はアルミナ、石英、クリストバル石及びトリシマイトの如きシリカ系物質、カオリン及びその煅焼生成物、螢石、カイアナイト、オリビン、新石岩、閃長石、シリマナイト、ジルコン、珪灰石、燧灰石、方解石、重晶石、石膏及び他の金属珪酸塩、アルミン酸塩、アルミノ珪酸塩、磷酸塩、硫酸塩、炭酸塩、硫化物、炭化物及び酸化物の如き種々の鉱物；鉄、亜鉛合金、アルミニウム、青銅及び銅の如き脆性でも延性でもよい金属；並びにガラス、陶磁器、スラグ及び

ークスの如き炭素系物質等の人工物質である。

無機充填剤の粒子が微細であるということは、存在する粒子の最大粒度が100ミクロンでありかつ粒子の少くとも95% (数による) が10ミクロン以下の粒度であることを意味する。好ましくは粒子の99%以上が10ミクロン以下の粒度であり、一般にかかる粒子の割合が100%に近い程良く、例えば10ミクロン以下の粒子の割合が99.99%である場合にきわめて満足できる結果が得られる。同時に、存在する粒子の最大粒度は75ミクロン、なるべく50ミクロンであることが好ましい。前述の粒度の定義に合致する無機充填剤の微細粒子は更に、BET窒素吸着法により測定して30~1ml/cc、好ましくは20~2ml/ccの表面積をもつものとして定義される。

無機充填剤の粒子は粒度分布が広くても狭くてもよく、また前述の粒度範囲内で単一形態

(monomodal) 又は多形態 (polymodal) のものであり得る。充填剤の粒度は粒子の最大寸法についていうものであり、粒子の形は顆粒状から平板

状、円筒状、棒状又は楕円状のものまで変化し得る。一般に粒子は平板状又は棒状のものに比して顆粒状のものが好ましく、その理由は硬化性組成物から成形される複合材の剛度及び硬化性組成物の複合材への成形加工の容易性がそれによつて最適になるからである。しかしながら、特別の用途には長さ対直径又は長さ対厚さの比が2.5:1以下の粒子、例えばアスベスト、珪灰石、炭化珪素又は窒化珪素“ボイスカー”、カオリンあるいはアルミニウム又は雲母の板結晶よりなるある種の粒子を用いることができる。

粒状充填剤は前記物質の唯一種又は二種以上の混合物からなり得る。充填剤粒子は析出又は微粉化によりあるいは塊状物質から慣用の粉碎又は磨砕法により形成できる。これについては後記でより詳細に説明する。

充填剤粒子の表面は少くとも緩やかに結合された水を含まないことが好ましく、これは例えば粒子を150°C に加熱することにより達成される。後述のようにシラン界面結合剤を使用する場合の

如くある場合には、粒子を400°C以上の温度で煅焼することが有利である。使用される粒子は脂肪酸又はその塩の如き人為的に導入される低分子量界面活性剤 (市販の充填剤は通常これにより処理されている) により汚染されていないことが重要である。

前記の通り、本発明の硬化性組成物は安定に分散された粒状無機充填剤を少くとも20容量%含有するが、該組成物は該充填剤を90容量%まで含有し得る。流動性組成物の硬化により得られる複合材に最も有利な性質を達成させるには、充填剤の好ましい容量濃度は硬化工程で形成される固体重合体の性状にある程度左右される。固体重合体が非晶質かつガラス質である場合は結晶性である場合には、充填剤の好ましい濃度は全硬化組成物に基づき35~85容量%、より好ましくは50~80容量%である。後記に詳述される如く充填剤粒子が固体重合体に強く結合されるようになる場合には、かかる充填剤の濃度は改質されない固体重合体の場合に比して、硬化時に得られ

る複合材の剛度及び強度を強靱性の顕著な低下なく著しく増大させ得る。固体重合体がゴム質でありかつそれに充填剤粒子が強く結合される場合には、充填剤の好ましい容量濃度は全組成物に基づき20~50%であり、このが硬化後の複合材の破断時の伸び及び引裂強度は未改質重合体の場合より著しく良好であり、その剛度は適度に増加する。しかしながら、50容量%以上の充填剤濃度もゴム質重合体を懸濁系で適用する場合に、橋用の圧縮ブロック、機械用の取付ブロック又は密封ガスケットとして有用となり得る。

本発明の硬化性組成物中で使用される重合体状分散剤(C)は重合性有機液体(A)により溶媒和される少くとも500の分子量をもつ少くとも一つの鎖状成分を含む両親媒性物質 (この成分が独立分子であれば重合性液体はその溶媒より著しく良くなるであろうという意味において) である。溶媒の性状は“Polymer Handbook” (Interscience, 1966) 及び“Principles of Polymer Chemistry” 第12-14章 (1953)

に記載されている。より簡単に言えば、重合性液体は該鎖状成分の「主」溶媒であるといえる。更に、分散剤は無機充填剤(B)の粒子と係合しかつその粒子に定着し得る少くとも一つの原子団(基)を含有する。

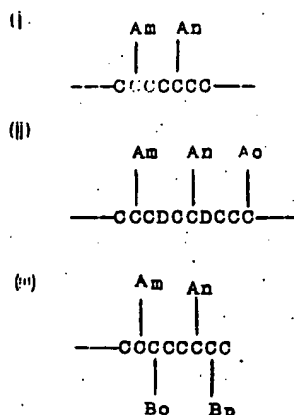
適当な重合体状分散剤は次の型に分類でき、それぞれの型の例を後記の表に示す：

(1) 単一の粒子定着基を末端にもつ重合性有機液体により溶媒和され得る単なる重合体又は共重合体鎖。これらは一般に X_nY として表わすことができ、ここでXは単量体単位(必ずしも連鎖全体に亘つて同一でなくてもよい)を示し、nは重合度であり、Yは特定の定着基である。この定着基は後記で詳述されるが、例えばカルボキシル、アミノ、サルフェート又はヒドロキシル基であり、これは適当な(共)単量体単位からあるいは重合体鎖の形成の際に存在する連鎖移動剤から誘導される。重合体鎖は少くとも500、好ましくは1500より大きい分子量をもつであろう。

(2) 単量体単位が多数の粒子定着基を有する重

$m A n B p$ ---, ここでA及びBは前記(1)における意義を有し、m, n, o, p ---は各ブロック列における重合体鎖の種々の長さを示す。各々のAブロックの分子量は好ましくは1500以上であり、各々のBブロックの分子量は好ましくは500以上である。Aブロック対Bブロックの重量比は好ましくは(1)の場合と同じである。

(4) グラフト共重合体、これには次の三つの型が挙げられる：



合性液体により溶媒和され得るランダム共重合体。これらは例えば---X X X Y Y X X X X Y---により表わすことができ、ここでXは重合体鎖に重合性液体中の溶解性を付与する単量体単位であり、Yは類(1)における如き特定の定着基を有する単量体単位である、かかる共重合体に好ましくは500より大きい分子量をもつ。定着基を有する単量体単位は全共重合体の1~20重量%、好ましくは1.5~15%、より好ましくは2~10%を構成する。

(3) 単純又は複雑なブロック共重合体：

(i) 単純なABブロック共重合体、ここでAは重合性液体により溶媒和され得る重合体又は共重合体鎖を表わし、Bはかく溶媒和されずに粒子定着基として作用する重合体鎖を表わす。Aブロックの分子量は500以上、好ましくは1500以上であり、Aブロック対Bブロックの重量比は好ましくは3:1~1:3である。

(ii) 複雑なブロック共重合体、例えば---A_m


ここでAは重合性液体により溶媒和され得る連鎖を表わし、Bはかく溶媒和されない連鎖を表わし、m, n, o, p ---は連鎖A及びBの種々の長さを示し、Cは、(i)においては重合性液体により溶媒和されないが(ii)及び(iii)においては重合性液体により溶媒和されてもされなくともよい重合体骨格を与える単量体を表わし、Dは前記(2)における単量体単位Yと同様の特定の粒子定着基を有する単量体単位である。

これらのグラフト共重合体においては溶媒和し得るA連鎖は最小限500の分子量を有する。(i)におけるA連鎖対C単位の連鎖又は(ii)におけるA連鎖対C及びD単位の連鎖の重量比は好ましくは3:1~1:3、なるべく1:1に近いことが好ましい。(iii)におけるD単量体単位はY単位について(2)の場合に前述した割合で存在すべきである。(iii)において、B連鎖の分子量は500より大きく、C単位の連鎖が溶媒和し得る場合には(A+O)対Bの重量比は3:1~1:3であるべきであり、一方C単位の連鎖が溶媒和し得ない場合にはA:

(B + C) の重量比が 3 : 1 ~ 1 : 3 であるべきでかつ B : C の重量比もこの範囲内、好ましくは約 1 : 1 であるべきである。

使用すべき重合体状分散剤を選定する場合には、粒状充填剤に定着し得る数個の原子団(基)を含む溶媒和し得る重合体鎖をもつ両親媒性物質、特に前記の型(2)及び(4)の物質を避けることが重要である。その理由はかかる物質は事実分散剤ではなく凝集剤として作用するようになるからである。重合体状分散剤は、無機粒子と重合性液体との間の中間面における普通の配列時に該粒子上に吸着された重合体の鎖の外側に向つて低濃度の定着基を有する重合体であるといえるが、凝集剤は鎖の外側上にかかる基をかなりもしくは高い濃度で有するという特徴をもつ。凝集よりも分散を達成させる正確な条件及び分子型は当業者には理解されよう。

重合体状分散剤の例を示す表

型	安定化用(溶媒和し得る)選定	定着基	重合性液体の種類
1	ポリ(メチルメタクリレート)	未定-000H又は定着カルボキシレート、-NR ₂ , SO ₃ H, HO	(メタ)アクリレート単量体又は半量体中重合体シロツブ
2	ポリスチレン	同上	スチレン(+共単量体)
3	モノブチル安息香酸/無水フタル酸/プロピレンジグリコールポリエステル	未定-ROO- 未定芳香族エステル、例えば OH-  -COO- エポキシ樹脂	炭化水素の位又は0の不飽和ポリエステルある種のエポキシ樹脂
4	ポリ(メチルメタクリレート)	ジメチルアミノエチルメタクリレート共単量体又はその誘導体又は樹脂	(メタ)アクリレート単量体
5	同上	メタクリル酸共単量体又はその誘導体	同上
6	ポリスチレン	ジメチルアミノエチルメタクリレート共単量体	スチレン(+共単量体)
7	ポリイソブレン	ポリ(ジメチルアミノエチルメタクリレート)	(メタ)アクリレート単量体又はスチレン
8	ポリ(ビニルブチルスチレン)	ポリ(スチレン-共-無水マレイン酸)	スチレン(+共単量体)

型	安定化用（溶媒和し得る）成分	有機成分 B	定着成分 C	重合性液体の性質
①	ポリ（メチルメタクリレート）	ポリ（メチルメタクリレート）	重合性液体 （メチル）アクリレート
②	ポリスチレン	ポリ（メタクリレート）	重合性液体 スチレン（+共重合体）
③	ポリエスチル	ラクリルアミンと反応された ポリ（スチレン）と共重合体（無水マレイン酸）	重合性液体 不飽和ポリエスチル
④	ポリ（メチルメタクリレート）	ポリ（メチルメタクリレート） アミノエチルメタクリレート	重合性液体 （メチル）アクリレート
⑤	ポリ（メチルメタクリレート）	ポリ（メチルメタクリレート）	重合性液体 （メチル）アクリレート

化工程中に生起せしめ得る官能性基を含むようにすることもできる。グラフト化は、ビニル又はビニリデン単量体の付加重合の場合には、分散分子中に例えば英国特許第1032241号明細書に記載される方法で共重合性メタクリレート基を、あるいは過酸化物の分解により得られる活性ラジカルの存在下で水素抽出を受け易い基を導入することによつて行い得る。重合性液体の硬化時に熱硬化性重合体が形成される場合には、ヒドロキシル、アミノ、カルボン酸、エポキシ及びメチロールの如き種々の化学的反応性基を用いてグラフト化又は共重合を達成させることができる。

重合体状分散剤の溶媒和成分は、それが組成物の硬化後に重合体マトリックス中に導入された場合にその重合体の機械的性質に何ら悪影響を及ぼさないような分子量及び／又は共反応性のものであるべきである。有効な安定化のために定められる下限近くの分子量をもつ溶媒和成分を用いる場合には、この成分はそれが重合体マトリックス中に化学的かつ物理的に導入され得るよう重合性

本発明の必須の特徴として、重合体状分散剤又は流動性組成物の硬化時に得られる該分散剤の反応生成物の溶媒和された成分は、存在する無機粒子の凝集もしくは凝結が回避されかつ分散剤が硬化された組成物のマトリックス重合体中に緊密に配合されるかもしくは包封されるように、硬化工程中に生成するオリゴマー状又は重合体状生成物により依然として溶媒和されるかあるいは該生成物と混和性であるべきである。

この要件は必ずしも、分散剤分子のすべての部分が重合性液体（A）の予備形成重合体又はオリゴマー成分と、ましてや硬化時に形成される固体重合体と、化学的に同一もしくは同様でなければならないということを意味するものではないが、実際上かかる混和性は単に分散剤を、それが最終の固体重合体と組成が同一もしくはきわめて類似している溶媒和重合体状成分をもつよう選択することによつて達成できる。しかしながら、分散剤の溶媒和された重合体鎖は重合性液体（A）中に存在する単量体とのグラフト化又は共重合を硬

基又は他の反応性基を含むことが好ましい。

従つて、個々の分散剤の溶媒和し得る成分の適性は重合体マトリックスの選択により左右されることは理解されよう。

前述の通り、重合体状分散剤中に存在する粒子定着基は広い意味で二つの型に分類できる。第一の型は無機粒子の表面に対してある特定の親和力を有するものであり、かかる基は粒子表面上に存在する極性又は反応性基に対して補足的な極性基又は化学的反応性基を包含する。これらの基はより詳細に次の通り定義できる：-

(I) 無機粒子とのイオン結合の形態を恐らく生ぜしめる基、例えば金属イオンとの塩のような結合又は粒子中の塩基のような中心を形成し得るカルボン酸基又はスルホン酸基あるいは粒子中の陽性中心とかかる結合を形成し得るアミノ基又は第4級アンモニウム基；

(II) 粒子との共有結合を恐らく形成せしめる基、例えば粒子中のヒドロキシル中心と反応し得るイソシアネート又はアルコキシシラン基あるいは粒

子中のキレート化し得る中心と反応し得る塩化第二クロム又は他のキレート化剤；

(III) 分散剤と粒子との間に水素結合を恐らく形成せしめる基、例えば粒子中のヒドロキシル基と作用し得るカルボン酸基；

(IV) 粒子表面上への物理吸着を例えば双極子-双極子相互作用又はファンデルワールス力により生起せしめる基、例えばニトロ、シアノ、エステル、アミド及びペタイン基であり、これらの弱い相互作用はこれらの基を順次比較的不溶性の重合体鎖に結合させることによつて強化できる。

定着基の第二の型は、前述の溶媒和された重合体鎖に比して重合性液体(A)により比較的溶媒和されずかつ各セグメントが無機粒子に対して少くとも小さい(不特定の場合同)親和力をもつ重合体鎖である。かかる基の例はポリ(アクリル酸エステル)又はポリ(メタクリル酸エステル)鎖(この場合カルボン酸エステル基が集合的に定着作用の原因となる)あるいはその作用を芳香環が行うポリステレン鎖である。

オキシプロピル トリメトキシシラン、グリシジルメタクリレートと γ -アミノ安息香酸の如き極性基置換芳香族酸との付加物及びグリシジルメタクリレートと γ -アミノプロピルトリメトキシシランとの付加物もまた有用である。

有用な別の型の分散剤は、無機填剤の粒子に定着し得る不規則に結合された基を有する比較的不溶性の重合体鎖に沿つて不規則な間隔で結合される溶媒和重合体鎖からなる共重合体である。かかる重合体状分散剤は例えば英国特許第705224/号及び第1122397号明細書に記載される方法により得ることができる。

不飽和オリゴマー及びその不飽和単量体中の溶液の重合、連鎖延長及び架橋により得られる重合体マトリックスの場合に使用するに特に適当な分散剤の例は、少くとも一つの同様な不飽和基及び少くとも一つの極性側基を有する同様の分子量をもつオリゴマーである。例えば、メタクリル酸と二重に末端反応してジビニル不飽和重合体を生成するエポキシ樹脂(例えば「Dorakane」の商品名

所望ならば、前記の特定型及び不特定型の両方の定着基を用いることもできる。

更に、特定の場合同に使用するに適当な幾つかの重合体状分散剤についてより詳細に説明する。

少くとも一種の不飽和単量体から誘導された付加重合体又はかかる単量体中に溶解された高分子量重合体のシロツブの場合に使用される特に適当な分散剤の例は、マトリックス重合体と同様の分子型であり、20000~200000の分子量を有しかつ無機粒子に対しサブスタントイブ(substantive)である重合体鎖に沿つて分配された多数の基を有する重合体である。例えば、メチルメタクリレートとブチルアクリレートとの90/10 W/W共重合体のメチルメタクリレート中のシロツブについては、適当な分散剤はメチルメタクリレートとメタクリル酸又はその金属塩との95/5 W/W共重合体である。極性でありかつ無機物質に対しサブスタントイブである他の共重合体、例えばジメチルアミノエチルメタクリレート及び第4級イオン又はその酸塩、メタクリルアミド、 α -メタクリル

で市販されているもの)のステレン中の溶液中で使用するに適当な分散剤は、一方の末端でメタクリル酸と反応して末端不飽和基を与えかつ他方の末端で γ -アミノ安息香酸又は γ -アミノプロピルトリメトキシシランと反応して無機粒子(例えばシリカの表面上に吸着し得る末端基を与えるオリゴマーである。

重合性液体の一つの型に対して特に適当なものとして記載した分散剤は必ずしもその型について使用することを限定するものではなく、単に可能な場合を説明したものにすぎない。従つて、前記の末端不飽和剤は簡単なメチルメタクリレート単量体に基づく組成物中でも均等的に使用できよう。

ポリオールとポリイソシアネートから誘導されたポリウレタンの場合に使用するに適当な分散剤は、重合性液体のポリオール部分を極性置換基を含むアクリル系重合体の骨格にグラフト化させることによつて得られる。エポキシ樹脂系の場合に使用するに適当な分散剤は、 p -ニトロ安息香酸をエポキシ樹脂の幾つかのエポキシ基と反応させ

ることにより得られる。ビニリデン-末端ウレタン系の場合には分散剤はウレタンを存在する遊離 NCO 基を介してア-アミノプロピルトリメトキシシランと反応させることにより形成できる。

ほとんどの場合重合体状分散剤 (C) は本発明による硬化性組成物の別個に形成され配分される成分であろうが、必ずしもその必要はなく、重合性液体 (A) それ自体のある成分が重合体状分散剤の作用を行うこともできる。例えば、不飽和ポリエステル鎖の末端カルボン酸基を無機粒子の表面上に吸着させることができる。モノカルボン酸末端の連鎖は分散剤として作用するであろうが、ジカルボン酸連鎖は凝集剤として作用し得るのでかかる連鎖は非凝集分散物を得るためには避けることが好ましい。かかるジカルボン酸連鎖は実質的に含まないが相当量のモノカルボン酸連鎖を含むポリエステルは、例えば英国特許第 1045199 号及び第 1317605 号明細書に記載されるように、過剰のジオールを用いて低酸価のポリエステルをつくりついでその酸含量をモノエポキシドとの反応により

ある最適値以上では重合体状分散剤の割合を増加させても粒子の安定性の点でそれ以上の利点は得られない。

本発明の硬化性組成物中に二種以上の型の微細粒状物質を含ませる場合あるいは粒状無機充填剤の他に後記の如き顔料を存在させる場合には、二種以上の異なる重合体状分散剤を用いることが有利である。これらの分散剤において、'定着' 用成分は当該粒子の表面特定に応じて別異に選択できる。これら分散剤の溶媒和し得る成分は同一でも異なつてもよいが、異なる場合にはそれらの成分は前記のように相互にかつ硬化組成物の他の成分と混和性でなければならぬ。

本発明による利点を得るためには必須ではないが、本発明の硬化性組成物は重合性有機液体 (A)、粒状無機充填剤 (B) 及び重合体状分散剤 (C) の他に、重合体マトリックスと粒子とを硬化後に得られる最終の複合材中できわめて強く結合せしめ得る活性基を与える物質を含有することが好ましい。マトリックスと粒子間のある程度の結合は単に重合

更に低下させることによつて製造できる。均等的に分散剤は、例えば溶媒和重合体鎖と結合し得る潜在的充填剤定着基を含む低分子量物質がすでに存在している結果、充填剤を重合性液体中に分散させる工程中にその場で形成させることもできる。例えばエポキシドを含有する溶媒和し得る重合体鎖は分散工程中にニトロ安息香酸のカルボキシル基と結合し得る。

本発明の組成物中で使用される重合体状分散剤 (C) の割合は分散剤中の保合性基の種類、選択される粒状無機物質、粒子表面積と濃度及び重合性液体の種類に応じて広く変化し得るが、一般に満足できる最少割合は BET 窒素吸着法により測定して全粒子表面積の 0.01% である。分散剤の適当な最少割合は、無機粒子が硬化組成物中で凝結せずかつその状態を組成物の硬化中にも保つようにするために必須である。一般に無機粒子の濃度及び全表面積が高い場合及び重合性液体が予め形成された可溶性オリゴマー又は重合体を含む場合には重合体状分散剤のより高い濃度が要求される。

体状分散剤の存在により常に存在し、分散剤の特性により分散剤はこれら二相間の中間面に位帶し、それら両方に対して親和力を示す。しかしながら、最適の機械的性質をもつ複合材を得るためには重合体マトリックスと粒子との間の結合の強度は少くともこれら二成分の弱い方の内部凝着強度と同程度大きいことが必要である。

適当な場合には、所要の強い結合は適当に選択された重合体状分散剤の使用により得ることができ、それによつて分散剤を粒子と保合させる力は充分強くなり、分散剤の溶媒和成分は硬化後の重合体マトリックス中に化学的相互作用によりあるいはその成分が匹敵し得る分子量をもつ混和性重合体であることにより充分結合される。

しかしながら、重合体マトリックスと粒子間のきわめて強い結合は硬化性組成物中に、無機物質中の基と相互作用し得る少くとも一つの基及び最終複合材中のマトリックスを形成する重合体と共重合し得るかあるいはその重合体にグラフト化し得る少くとも一つの基を含有する型の低分子量結

合剤を含ませることによつて達成させるかもしくは助長させることが好ましい。この型の低分子量結合剤を用いる場合には、その結合剤が重合体状分散剤と同様に結合されるべき二成分間の中間面に存在するように注意せねばならず、そのためには使用される分散剤と結合剤との割合を、どちらも別個には粒子表面の飽和被覆を達成しないので相互に他方が吸着される余地があるように調節すべきことが必要である。

使用される個々の型の結合剤は無機充填剤及び重合性有機液体の種類により左右される。一般に適当な結合剤は、粒子と多数のイオン結合、共有結合又は水素結合を形成し得る基及び反応により重合体マトリックスと結合を形成し得る基を含む物質である。ヒドロキシル、金属酸化物又は珪素質表面をもつ粒子に結合する適当な基は、例えばアルコキシラン、クロロシラン及びアルキルチタネートのオリゴマー状加水分解生成物並びに有機酸の3価クロム錯体である。粒子表面が塩基性のものである場合、例えばアルカリ土金属炭酸塩

又はアルミニウム、クロム及び銅の如き金属の粒子の場合には、適当な結合性基はカルボン酸基である。カオリン粒子の如く酸性表面をもつ粒子の場合にはアミン塩の基が粒子結合用に適当である。

重合体マトリックスと結合させるのに適当な基は典型的には重合性液体とその重合工程中に共反応するものである。例えば、エチレン性不飽和基を含む界面結合剤はビニル、ビニリデン及び同様の不飽和単量体を包含する付加重合系で使用するに適當である。アミノ、オキシラン又はカルボキシル基を含む結合剤はエポキシ基含有化合物と共に使用するに適當である。適当な界面結合剤の例は下記のものを包含する：-

γ-メタクリルオキシプロピル トリメトキシシラン
 γ-アミノプロピル トリメトキシシラン
 γ-グリンジルオキシプロピル トリメトキシシラン
 ビニル トリエトキシシラン
 ビニル トリアセトキシシラン
 ビニル トリクロロシラン
 アクリル酸及びメタクリル酸 及びそれらの金属塩

メタクリレート 第二クロム クロライド

マレイミド プロピオン酸

スクシンイミド プロピオン酸

4-アミノメチル ピペリジン

テトラインプロピル 及び テトラブチル チタネート

使用される界面結合剤の量は一般に、重合体状物質を無機充填剤で強化する技術分野で慣用の量である。ほとんどの場合適当な最小使用量は充填剤粒子の表面積/m²当り結合剤約0.001gである。所望ならば、前記の型の二種以上の界面結合剤の混合物を使用することもできる。

本発明の硬化性組成物には色素又は顔料を含ませることができる。これらの成分は重合性液体、微細無機充填剤及び重合体状分散剤の完全な混合物中に溶解又は分散できる。また顔料の場合にはそれを、適当な顔料分散剤、例えば英国特許第1108261号又は同特許願第9494/71号明細書に記載される型の分散剤の存在下で予め形成された重合性液体中の分散液として該混合物に添加し得る。

更に硬化性組成物中には他の諸成分中に分散される(但し安定には分散されない)粗粒状充填剤粒子又は粗い繊維質物質を含ませることもできる。ここで「粗い」とは、該粒状物又は繊維ストランドの平均直径が前記の通り定義される微細無機充填剤粒子の平均直径より少くとも10倍大きいことを意味する。かかる状況下で、微細粒子の安定分散液は本質的に粗粒子の方向に向う流体としての挙動を示す。即ち粗粒子の分散液を介しての運動に対する抵抗は均等的粘度及び密度の純粋な液体を介する場合と同じである。組成物の硬化により得られる被合材において、形成された重合体は本質的に微細粒子と一緒に、粗い粒状物質について機械的品質の高い結合剤を構成する。粗粒子と微細粒子との間には相互作用はないので、微細粒子の重合性有機液体に対する割合を粗粒子が存在しない場合に適用される割合から変化させる必要はない。

本発明は更に、本組成物を成形すべき温度において50ポイズ以下の粘度を有しかつ重合により

固体重合体を生成し得る有機液体(A)中に、少くとも一種の無機充填剤の前記で定義される如き微細粒子(B)を、前記で定義される如き重合体状分散剤(C)の存在下で、該充填剤粒子が本組成物の少くとも20容量%を構成するように分散させることからなる、成形用の安定な流動硬化性組成物の製造法を提供するものである。

この方法で使用するに適當な重合性有機液体、無機充填剤及び重合体分散剤は前記の通りである。重合性液体は適意に、それ自体の硬化により形成される重合体と同一でも異なつてもよいある種の予備形成重合体を含有し得ることは理解されよう。重合体状分散剤の他に前記の如き界面結合剤を存在させることができることも理解されよう。無機充填剤粒子を重合性液体中に分散させる方法は原料の液状ビヒクル中分散液をつくるために塗料工業で通常使用される任意の技術を用いて、所望ならば室温以上の温度で行うことができる。例えば充填剤がすでに所要の一次粒度で入手できる場合には、その方法は好都合には、分散液を剪断させて粒子凝結物を重合性液体により緩和させかつ浸潤させるビート混練、土練り又は他の方法の如き技法を用いて粒子を重合性液体中に分散させる方法である。別法として、微細粒子は重合性液体の存在下又はその液状成分中でかつ重合体状分散剤の存在下で粗い非コロイド粒子の微粉碎(破砕)により直接形成させることもできる。かかる方法

によつて、ガラスの製造で使用する粗い砂の如き容易に入手できる材料が利用でき、微粉末の取扱上の問題及び障害(例えば爆発又は珪肺症の如き病気の危険性)が回避され、かつ水性媒質中の通常の製造工程に就いて要求される乾燥度が低減される。更に驚くべきことに、この特別な方法により製造される流動性組成物の硬化によつて得られる複合材は、該微粉碎工程中に前記の型の低分子凝結剤をも存在させる場合には、水性媒質中の予備粉碎について通常100%の乾燥により得られる同じ無機充填剤粒子を含む流動性組成物から製造される複合材に比べて優れた性質を有することが認められた。この利点は、(1)粗い無機粒子を使用することにより導入される化学吸着水の量が幾初比較的少ないこと；(2)新しくつくられた粒子表面が水又は他の小さい分子により汚染される可能性が低減されかつ重合体状分散剤及び界面結合剤(存在する場合)の表面による強い吸着の機会が向上されること。しかしながら、所望ならば、無機充填剤物質の微粉碎化は重合性液体以外の適

当な非水性液体中に行ない、しかる後その液体を乾燥により除去し、ついで粒子を重合性液体中に再分散させることもできる。

100~数千ミクロンの粒度の粗い物質の微粉碎化によるより小さい粒子の形成は、充填剤物質より硬質かつ密な好ましくは球状又は円筒状の粉碎用媒体を用いて、この媒体の大きさ対充填剤の最初の平均粒度の比を約10:1から100:1(重合性液体がきわめて粘性の場合)までにして、慣用のボールミル、撹拌ボールミル(砕粉機)又は振動ミルにより容易に行われる。きわめて微細な粒度又は特別な粒度分布を達成させるには異なる大きさの媒体による多段階加工又は混和媒体の使用が必要とされ得る。

本発明の硬化性組成物に界面結合剤を含ませる場合には、これは無機粒子を重合性液体中に再分散させる工程あるいは場合により無機粒子を微粉碎により形成させる工程の間又は後に導入できる。この結合剤は無機粒子の分散液中に混入できるが、ある方法により結合剤を無機粒子と係合させるよ

うにすることが好ましい。例えば、結合剤が前述の如きシラン誘導体である場合には、充分な水を系に存在させるか又は系に添加して該シラン誘導体を完全に加水分解させるようにすることが有利であり、これは加熱及びN-アルキルアミン又はジアルキル錫ジカルボキシレートの如き適当な触媒の添加により促進できる。

本発明による硬化性組成物は優れた貯蔵安定性を示し、沈降しても容易に再分散される。沈降を防止したい場合にはこれは、塗料及びコロイド分野で周知のようにベントナイトクレー、ヒュームドシリカ、水素化ヒマシ油又は他の物質の添加により達成できる。

本発明は更に、本発明による流動硬化性組成物を硬化して重合性有機液体成分を固体重合体に転化させることからなる、有機重合体マトリックスとそれに分散されかつ結合された粒状無機強化相とを含んでなる多成分複合材の製造法を提供するものである。この方法は本発明による二種以上の流動性組成物の混合物の硬化による複合材の製造

小さい剪断速度においても低いこと、即ち組成物が小さい剪断速度においてニュートン流れもしくはそれに近い性質のものであり、かつ凝結もしくは凝集充填剤による揺変性をもたないという事実である（しかしながら、組成物はベントナイトの如き沈降防止剤を含ませた場合又は重合性液体そのものが揺変性である場合には若干揺変性となり得る）。また微細粒度のために、成形及び硬化工程中における低粘度媒質中での沈降傾向がほとんどなくかつ組成物の剪断の際に通常粗スラリーの場合にはボイド形成を惹起する如き拡大キャビテーションの傾向が全くない。

硬化組成物の利用し得る成形加工法のほとんどの場合、組成物はそれを成形すべき温度及び剪断条件下で1000ボイズ以下の粘度をもつことが好ましい。しかしながら、ある用途についてはこの限界値より高い粘度も許容され得る。一方、低圧成形法を使用する場合には組成物の粘度は100ボイズを超えないことが望ましい。一般に、重合性液体の粘度、充填剤の量、充填剤粒子の粒度分

を包含する。

前記の通り、本発明の硬化性組成物は微細粒状無機充填剤を高容量含有するにもかかわらずきわめて低い粘度を保持することは本発明の格別の特徴である。例えば、微細粒子を50及び55容量%含む組成物では重合性液体の粘度のそれぞれ10倍及び100倍の相対粘度が達成されるにすぎない。かかる相対粘度は非凝結単分散球形粒子の場合に達成され得る最小値にほぼ近いものである（J. Applied Polym. Sci., 15, 2007-2021 (1971) 参照）。

例えば、0.5センチボイズの粘度をもつメチルメタクリレートの如き単量体の場合には、微細粒子50容量%について5センチボイズ、55容量%について50センチボイズの充填分散液粘度が達成される。5ボイズの粘度をもつ樹脂/単量体系の場合には、50及び55容量%についてそれぞれ50及び500ボイズの充填分散液粘度が達成され得るにすぎない。

本発明の別の特徴は、組成物の粘度がきわめて

布、重合体状分散剤の効率及び使用量の如き種々のパラメーターを、所定の成形加工技術について許容し得る粘度をもつ硬化性組成物を得るよう調節することは当業者には容易になされるであろう。

前記の特徴により、本発明の硬化性組成物からの製品の成形加工は、従来公知の微粒子充填組成物の場合にはその高いかつしばしば非理想的粘度のために採用できなかつた方法によつて行うことが可能になる。

更に、無機物質の高割合の存在は直接流動硬化性組成物から大気圧又は大気圧よりわずかに高い圧力において多目的の注型加工を容易にし、重合性液体により硬化中に発生される重合熱は充填剤物質により吸収解離される。この要素は単量体の沸騰によるボイド形成の機会を実質的に低減し、充分な無機充填剤が存在する場合には、重合中の温度上昇がたとえ金型に対する熱損失がない場合（この状態は實際上肉厚成形品の場合に起る）でも単量体の沸点を超えないために、ボイド形成の

機会を完全に排除できる。しかしながら、組成物の「放熱」能力が単量体の沸騰を阻止するに充分でない場合、例えば単量体の沸点近くの温度で早期重合が開始される場合には、ボイド形成は硬化工程への架橋反応の導入により組成物の早期ゲル化を生起させることによつて防止できる。付加重合体に基づく組成物の場合にはこれは、重合性液体の主成分がメチルメタクリレートである場合のエチレングリコールジメタクリレートの如き重合性液体の一部を含む多官能価化合物の存在により達成できる。別法として、重合性液体中に存在する多数のヒドロキシル基を含むオリゴマーとポリイソシアネートとを反応させついで硬化をフリーラジカル開始付加重合により完結させる如く、別滴のゲル化反応を導入することもできる。

所望ならば、本発明の組成物の硬化は大気圧より高い圧力で密閉金型を用いて行いこともでき、この場合早期硬化が架橋反応の不存在下で単量体を沸騰させずに可能となるが、これは高価な装置を要しかつきわめて大きい成形品の場合には不都合である。

合である。

本発明による硬化性組成物からの製品の成形加工には種々の方法が使用できる。組成物は成形混合物を金型に流し込み、重合を開始させることによつて簡単に成形できる。かくしてシート、棒、ビーム及び他の好都合な成形品を容易に得ることができる。重合の開始は熱活性化触媒によりあるいは室温又はより高温における硬化が要求される場合には成形直前の触媒の添加により生起され得る。簡単な注型法の好ましい変形は流動硬化性組成物を低圧下で密閉マツチド金型中に注入することである。この方法の場合、0 p. s. i. より低い圧力が要求されるので安価な軽量金型が使用でき、かつきわめて大きい表面積の成形品を形成できるが、これに対し慣用の充填組成物の場合にははるかに高い圧力が通常要求される。この方法の別の変形は、分散物を金型中に注入する前に金型を繊維ストランドで満して分散物が繊維ストランドのメッシュ中に浸入するようにする方法（「レスインジェクション」法）である。この場合もまた低圧が

必要とされるだけで大きい表面積の成形品が形成できる。繊維ストランドで満された密閉金型中に反応性樹脂を注入することにより、付加的利点、例えば繊維／樹脂分散物を成形する困難の回避、手積み成形の場合より良好な再現性及びにボス及びリブ中の成形可能性をもつ二つの良面の形成等を得ることも知られているが、これは従来高充填剤含量の組成物についての方法としては実施されなかつた。従来公知の充填組成物は余りに高い粘度のものであるかあるいは繊維メッシュにより識別される粗いもしくは凝結された粒子を含むものであるが、これらの組成物は共に金型が充填されるのを防げる高い逆圧を生ずる。しかしながら、本発明による組成物の多くは粘度がきわめて低くかつ微細の非凝結粒子を含有するので、繊維メッシュ中を通過しそのメッシュを浸潤させることができる。

この方法で使用される繊維は有機質でも無機質（例えばガラス又は金属）のものでもよく、これらの混合物でもよい。繊維はマツト状で金型中に

導入するのが最も好都合であるが、少量の樹脂で結合させた弛緩細断ストランド及びスプレアアップ予備成形体も使用できる。一般に繊維メッシュは、その大部分が充填剤の平均粒度より直径が5倍、好ましくは10倍大きい孔を有するべきである。この条件は、40ミまでの容積の繊維については充填剤の粒度の少くとも5倍、好ましくは少くとも10倍である太さの繊維ストランドから形成された繊維メッシュを用いることによつて最も容易に達成される。この型の適当な繊維メッシュは商業的に入手でき、ガラス繊維の場合にはメッシュはストランド当り20～1000本の10ミクロンファイブシルを含むマルチファイブシル状ストランドとして得られる。

充填剤粒子の直径と同じか又はそれ以下の直径をもつ繊維から形成されたメッシュを用いることもできるが、これはより小さい繊維容積の場合だけである。

繊維を含む複合材はまた、本発明の硬化組成物と細断混合繊維との混合物の手積み成形及び加圧

成形の如き慣用法により製造することもできる。この場合にも低粘度が利点となり、低い成形圧が使用されかつ浸潤及び脱泡が容易になる。

サンドイッチ型の複合成形品は射出成形法により有利に製造できる。例えば、低密度発泡体であり得る芯材を全体的に包封することができ、この芯材と本発明による高モジュラス高強度の複合材の被覆との組合せにより軽量できわめて剛性を強い構造体が製造される。この芯材を金型中に入れ、ついでそれを密閉し、その周囲に本発明の流動性硬化組成物を注入する。更に繊維マツトを金型中に芯材と一緒に装入することもできる。繊維マツトは芯材を金型中に位置付けついで最終成形品の被覆を強化するのに役立つ。かかる技法は本出願人の英国特許願第10551/72号明細書に記載されている。

芯材の包封はまた、流動性組成物を芯材の両側上にその金型中の装入前に流延させついで金型を密閉して過剰の液体を圧搾脱水させることによつて行いこともできる。同様に繊維マツトを芯材の

両側上にその金型中の装入前に置くことができる。

サンドイッチ成形品の別の型は本発明の硬化性組成物をその硬化工程中に予備成形シート又はシエル成形体の片側に結合させたものである。例えば、シエル成形体をプラスチックシートから真空熱成形し、その後部にマツトド金型を密封キャビティを形成させるように置き、このキャビティ中に硬化組成物を注入しついで硬化させる。かくして、本発明による硬化複合材をプラスチックの片側に結合させた複合製品が得られる。この方法により肉薄のプラスチック成形品を剛直化かつ強化できる一方、熱可塑性プラスチックの真空成形の簡潔性と本発明による複合材の低圧注入の好便性及び容易性とを組合せることができる。

本発明の硬化性組成物はまた回転成形により複雑な中空成形品及びパイプを得ることもできる。この目的には、流動性組成物を金型中に入れ、この金型を製品の複雑さに応じて一つ又は二つ以上の軸上で回転させ、その間に硬化を行う。この場

合にも、単量体の沸騰がなく、脱泡の容易及び流動性組成物の良好な流動特性のために、形の大きい傷のない成形品が容易に製造できる。更に繊維を随意に金型中に導入できる。

前記の如き硬化成形品は所望ならば、機械加工及び接合により更に加工できる。驚くべきことに、本発明による硬化複合材は、マトリックス重合体が非晶質である場合にはそのガラス転移点以上の温度で、該重合体が結晶性である場合にはその融点以上の温度で破壊なしに熱成形できかつ大きく延伸できる。例えば、加熱シートをそれに正又は負の圧力をかけて絞り成形することにより成形品に加工できる。弱く結合されたもしくは硬結された粗い粒状充填剤を含む従来の複合材は通常低い変形率で白化し破壊するので通常この方法では熱成形できない。

前記のすべての成形加工法において、硬化された複合材の金型への付着を防止しかつ良好な表面仕上げを得るために、内部又は外部離型剤を使用することが有利である。この技術は当業者には周

知である。内部離型剤の例は脂肪酸のアルカリ金属又はアルカリ土金属塩及びアルキルホスフエート及びその中和誘導体である。適当な外部離型剤は金型上のポリ(テトラフルオロエチレン)、シリコン及びポリビニルアルコールの被覆である。

重合体マトリックスと無機粒子とが強力に結合された、本発明の好ましい実施態様により製造された多成分複合材は、その剛度及び強度が無機粒状相の剛度が前述した最大値まで上昇するにつれて増大し続ける限り(許容される実施に反して)、予想外かつ貴重な機械的性質と物理的性質との組合せを示す。またマトリックス重合体の衝撃強度が主として保持され、ある場合には向上される。石英及びアルミナの如き高いモース硬度をもつ粒子を使用する場合には硬化複合材はきわめて良好な耐摩耗性を有する。更に複合材は未充填重合体の場合より実質的に耐火性であり、その燃焼時でさえ火災に対する寄与が小さく、火災の大きさ及び伝播速度が小さい。特に高い耐火性を有する複合材は、加熱時に放出される水和水を全体的又は

部分的に含有する微細充填剤、例えば酸化アルミニウム三水塩及び硫酸カルシウム半水塩を用いることにより得ることができる。

複合剤に前記の如き粗い繊維を含ませた製品は著しく強靱化される。粗い粒状成分の使用は 95 W/W 多を超える無機含量をもつ複合材を形成させることができ、この複合材は強度は未変性マトリックス重合体の場合より小さいが、慣用の硬水セメントより著しく強くかつ耐摩耗性である。

前記の機械的性質の範囲及び可能な成形加工法から明らかなように、本発明による複合材はきわめて広範囲の用途に適當である。

達成され得る良好な表面仕上げ、耐摩耗性、顔料着色の容易性及び耐火性を利用した物品は加工物表面、装飾壁タイル、キャビネット家具、臨時テーブル及び衛生陶器などである。複合材の高い剛度と強度及び“レスインジェクション”法による大きい肉薄のシェル型成型品の加工容易性を利用した物品は、例えば自動車の車体、風呂、ボート及びテニアシエル等である。回転成形により製

造できる物品はパイプ、サイロ、自動車の車体、玩具及び貯槽等である。

次に本発明を実施例により更に説明するが、実施例中部及び多は特記しない限り重量によるものである。硬化組成物は特記する場合を除いて注型により厚さ約 5 mm のシートに成形される。製品の曲げ弾性率及び強度は三点曲げ試験（ビームの長さ 10.16 cm であり、曲げ速度は 5 mm/分 である）により 25°C で測定される。衝撃強度はすべてB.8.2782：第3部、方法306D（1970）に記載されるシャルピー衝撃試験機を用いて 25°C で測定される。耐摩耗性は各試験において 68.10 円盤及び 1000 サイクルについて 1000 g の荷重を用いてターバー摩耗試験機（Taber Instrument 社製）により測定される。この場合試料を試験前後に秤量し、 1000 サイクル当りの重量損失を記録する。粒度分布は周知のクーラー（Coulter）カウンタ法により測定される。

実施例1

本例は重合体状分散剤として第4級アンモニウム基が粒子表面への定着を行うアクリル共重合体を用いてメチルメタクリレートと石英シリカからの流動硬化性組成物の製造に関するものである。

塗布吸着法により測定して $50\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積及び次の粒度分布：

10ミクロン以下の粒子、数により99.999%
(97.5重量%)

50ミクロン以下の粒子、
(100.00重量%)

をもつ乾式粉碎され空気分級された微細石英シリカ（Pennsylvania Glass Sand 社製のMinusilis）を、ゲル透過クロマトグラフィー（G.P.C.）により測定して 20000 のMWをもつ共重合体分散剤（メチルメタクリレート 8.4 部、エチルアクリレート 9.6 部、ベンジルクロライド 4.2 部で第4級化されたジメチルアミノ-エチルメタクリレート 4.8 部） 1.7 重量%（シリカに基づき）の存

在下かつ α -メタクリルオキシプロピルトリメトキシラン 1.8 重量%（シリカに基づき）の存在下でメチルメタクリレート（“Topanol” ATM 抑制剤 100 ppm を含む）中に分散してきわめて流動性の非凝集分散液（ 20°C におけるFord #4カップ粘度は 1.5 秒より小さい）を得た。この分散液はシリカを 67 重量%含む。

この分散液 100 重量部を 100°C に加熱し、ついで室温に冷却し、“Perkadox” YTM 16^{TM} 開始剤 0.6 部（単量体に基づき 2 g ）を添加した。重合を開始させた分散液をMelinexTMフィルムで内張りした平板金型中に注入し、 50°C で2時間、 80°C で2時間加熱した。かくして得られた圧型品はきわめて光沢があり、曇がなく、シリカ 50 重量%を含有しかつ 12.6 GN/m^2 の曲げ弾性率、 110 MN/m^2 の曲げ強度及び 6.0 KJ/m^2 のシャルピー衝撃強度（切欠きなし）を有していた。

* “Topanol” Aは2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノールについてのI.C.I.社の登録商標である。

*** "Perkadox" Y 16 はビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネートについての AKZO - Novadel の登録商標である。

*** "Mellnex" は二軸配向されたポリ(エチレンテレフタレート)シートについての I.C.I. 社の登録商標である。

実施例 2

実施例 1 をシリカの割合を増加させて同様に反復した。すなわち、実施例 1 と同じ成分を用いて、但しメチルメタクリレートを少なくして 20°C で 19 秒の Ford №4 カップ粘度をもつ 69% 分散液を得た。これを実施例 1 と同様に硬化して 52.5% のシリカ含量、12.4 GN/m² の曲げ弾性率及び 110 MN/m² の曲げ強度をもつ割れ目のない光沢あるシートを得た。

実施例 3

実施例 2 をシラン誘導体を省略して反復した。20°C で 16 秒の Ford №4 カップ粘度をもつ流動性分散液が得られ、これを実施例 1 と同様に硬

製造を示す。

比較例 A

実施例 1 と同じ石英シリカ(67%)をメチルメタクリレート 33% 中で剪断したところ、全く流動性のない粉末状ケーキが得られた。

比較例 B

実施例 1 に記載の石英シリカ(67%)をメチルメタクリレート 31.2% と n-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン 1/4% との混合物中で剪断した。きわめて濃稠な凝集混合物が得られ、これは流延できなかつた。これを金型中に加圧装入し、実施例 1 と同様に硬化させると割れ目及び傷のあるシートが得られた。

比較例 C

実施例 1 に記載の石英シリカ(67%)をメチルメタクリレート 30%、n-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン 1/4% 及びステ

化して実施例 2 の場合より若干弱くかつ脆いシリカ含量 52.5% の傷のない光沢あるシートを得た。

実施例 4

本例では、実施例 1 ~ 3 の重合体状分散剤の代りにカルボン酸基がシリカ粒子への定着のために存在する異なるアクリル共重合体を使用した。

実施例 1 で用いた分散剤の代りに、 \bar{M}_w (G.P.C による) 110000 の共重合体分散剤(メチルメタクリレート 98 部、メタクリル酸 2 部)をシリカに基づき 3.4 部使用して実施例 1 を反復し、流動性分散液を得た。最終的に得られた注型品は光沢があり傷がなくかつ 0.4 GN/m² の曲げ弾性率、127 MN/m² の曲げ強度及び 6.5 KJ/m² のシャルピー衝撃強度を有していた。

比較例 A-F

重合体状分散剤を在させる重要性を説明するため、前記と同じ石英シリカを用い濃度で含むが重合体状分散剤を省略するかあるいはその代りに慣用の分散剤を用いた種々の組成物についての製造を示す。

アリン酸ナトリウム 1.2% の混合物中で剪断した。濃稠な凝集混合物が得られ、これは流延できず、これを金型中に加圧装入して実施例 1 と同様に硬化させると割れ目及び傷のある注型品が得られた。

比較例 D

ステアリン酸ナトリウムの代りにノニルフエノール/エチレンオキシド縮合物を用いて比較例 C を反復した。

凝集混合物が得られ、これは割れ目及び傷のある注型品を与えた。

比較例 E

ステアリン酸ナトリウムの代りにセチルピリジニウムブロマイドを用いて比較例 C を反復した。凝集混合物が得られ、これは割れ目及び傷のある注型品を与えた。

比較例 F

実施例 1 ~ 4 に記載の元増組成物のマトリント

ス重合体と対比した優れた機械的性質を説明するため、実施例1で用いたメチルメタクリレートと同一条件下で重合させた。得られた重合体は 3.0 GN/m^2 の曲げ弾性率、 100 MN/m^2 の曲げ強度及び $6-8 \text{ KJ/m}^2$ の衝撃強度を有していた。

実施例5-1/1

これらの実施例では微細 α -石英シリカの分散物を粗いガラス形成用珪砂の単量体中での微粉砕（破砕）により調製した。

実施例5

80~86%が150~420ミクロンの粒度をもつ粗いガラス形成用珪砂（Harrison-Meyer 44431）3/2g、メチルメタクリレート1/3g、 γ -メチルアクリルオキシプロピル トリメトキシシラン0.45g（シリカに基づき0.15%）及び共重合体分散剤（G.P.C.による110000の \bar{M}_w をもつメチルメタクリレート/メタクリル酸98:2共重合体）2.8gを $\frac{3}{8}$ インチのステアタイトボール1050gと一緒に2ガロンのボールミル

に投入した。この投入物対ボール間のボイドの比は1/1である。このミルを60 r.p.m.で24時間回転させた。ボールを分離後、単量体中の微細石英シリカ73%を含む分散物が得られ、これは20°Cで5.8秒のFord #4 カップ粘度及び25°Cで20 1/秒の剪断速度で0.4ボイズの粘度を有していた。かくして得られた石英の粒度分布は次の通りであつた：

10ミクロン以下の粒子、数により99.7% (55.0%)

50ミクロン以下の粒子、 - (100.0%)

珪砂の微粉砕後の表面積は約 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、微粉砕前の表面積は $0.10 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さい。

この分散物173.7gにメチルメタクリレート15.3g及びPerkadox Y 16開始剤1.18g（全単量体に基づき2%）を添加した。ついで分散物を実施例1と同様に注型し、硬化した。シリカ67%（50容量%）を含む光沢のある無傷のシートが得られ、その機械的性質は後記第1表に示される通りである。

実施例6

実施例5に記載の微粉砕工程をシラン誘導体を使用せずに反復した。かくして、実施例5の分散物と同様の粘度及び粒度範囲をもつメチルメタクリレート中のコロイド状微細シリカ73%の流動性分散物が得られた。この分散物173.3gにメチルメタクリレート15.3g及びPerkadox Y 16開始剤1.18gを添加した。ついで分散物を実施例1と同様に注型し、硬化した。シリカ67%（50容量%）を含む光沢のある無傷のシートが得られ、その機械的性質は第1表に示される通りである。

比較例 G

実施例6に記載の微粉砕工程を共重合体安定剤を使用せずに反復したところ、ステアタイト粉砕媒体から分離できない硬集混合物が得られた。

実施例7

実施例6に記載の分散物173.7gにメチルメタクリレート15.3g、Perkadox Y 16開始剤

1.18g及び γ -メタクリルオキシプロピル トリメトキシシラン0.19g（シリカに基づき0.15%）を添加した。この分散液を24時間放置し、ついで実施例1と同様に注型し、硬化して第1表に示される機械的性質をもつシリカ50容量%を含む光沢ある無傷のシートを得た。

実施例8

実施例7を反復したが、但し分散物を開始剤の添加前にシラン誘導体の存在下で100°Cに5分間加熱しついで室温に冷却し、硬化した。かくして、第1表に示される機械的性質をもつシリカ50容量%を含む光沢ある無傷のシートが得られた。

実施例9

実施例7を更にn-プロピルアミン0.050gを添加して反復した。硬化生成物の機械的性質を第1表に示す。

実施例10

実施例5に記載の粗い珪砂1560g、蒸留水600g及び水酸化ナトリウム1.2gを $\frac{3}{8}$ インチのステアタイトボール5300gと共に1ガロン

トリメトキシシランを用いて反復した。得られた
注型品の機械的性質を第 I 表に示す。

のボールミルに投入した。このボールミルを実施
例 5 と同様に 24 時間回転させ、ボールを投入物
から分離後に微細珪砂の水中流動性分散物を得た。
シリカは微粉砕後に実施例 5 の場合と同様の粒度
を有していた。ついで分散物を、pH を酢酸で 3.5
に調節した 5% 水溶液としての γ -メタクリルオ
キシプロピル トリメトキシシラン 0.1% (珪
砂に基づき) で処理した。この分散物を一晩空気
乾燥し、ついで 18°C の炉中で 2 時間乾燥した。
かく得られた乾燥状態のシラン処理シリカ 3/2
% にメチルメタクリレート単量体 1.4% 及び実
施例 5 に記載の共重合体分散剤 2.8% を添加した。
この分散物を 1 時間剪断して粒子を再分散させ、
安定な流動性分散物を得た。ついでこの分散物を
実施例 1 と同様に重合させ、注型し、硬化して第
I 表に示される機械的性質をもつシリカ 50 容量
% を含む膜のないシートを得た。

実施例 11

実施例 5 を γ -メタクリルオキシプロピル ト
リメトキシシランの代りに γ -アミノプロピル

第 I 表

	組成物の型	曲げ弾性率 GN/m ²	曲げ強度 MN/m ²	シャルピー衝撃強度 KJ/m ²
実施例 5	シラン誘導体を微粉砕前に添加	12.5	114 ± 6	6.8
実施例 6	シラン誘導体添加せず	12.0	60 ± 3	2.3
実施例 7	シラン誘導体を微粉砕後に添加	12.0	78 ± 5	3.9
実施例 8	シラン誘導体を微粉砕後に添加し、ついで加熱	13.0	120 ± 4	6.4
実施例 9	シラン誘導体を微粉砕後に n-プロピルアミン 触媒と共に添加	13.0	120 ± 9	6.3
実施例 10	珪砂を水中で微粉砕し、シラン誘導体で処理し、 乾燥しついで単量体中に再分散	12.0	73 ± 4	3.7
実施例 11	実施例 5~10 とは異なるシラン誘導体を使用	13.0	74	1.8
比較例 F	未充填重合体マトリックス	3	100	6-8

第I表において、実施例5の結果は微粉砕工程に重合体状分散剤と共に界面結合剤を添加する場合の効果を、それを微粉砕後に単に添加する場合（実施例7）又は水性微粉砕シリカを予め処理する場合（実施例10）と対比して説明するものである。実施例8及び9は界面結合剤の利用度を高めるための加熱及び触媒処理の有利性を説明するものである。実施例11の製品の比較的貧弱な性質は重合体マトリックスと反応し得る界面結合剤の選択の重要性を示し、実施例6は結合剤の添加を省略しても同様の結果が得られることを示す。

比較例H-1

これらの例は無機充填剤の微細粒子を用いる重要性を説明するものである。

比較例H

実施例5の粗い珪砂（平均粒度250ミクロン）を実施例5に記載のメチルメタクリレート、シラン誘導体及び重合体状安定剤と混合して注型が不可能なほど迅速に沈降するシリカ67%を含むスラリーを得た。比較試料を得るために、珪砂を

250ミクロン以下の粒子、数により98%（96%）

出来吸着法により測定した粒子の表面積は0.16 m²/gであつた。このスラリーは直接注型するには余りに迅速に沈降するので、ポリ（メチルメタクリレート）を添加し、メチルメタクリレートを蒸発させて重合体対単粒体の重量比が1対6.6である取扱可能なシロップをつくつた。ついでこのシロップスラリーを100°Cに5分間で加熱し、冷却し、重合を開始させ、実施例1と同様に注型し、沈降を阻止するため回転金型中で硬化した。得られたシートは粗い珪砂粒子の存在のため荒い表面を有していた。この製品の機械的性質を第II表に示す。

実施例5に記載のシラン誘導体及び重合体状分散剤と共にポリ（メチルメタクリレート）7.8部及びメチルメタクリレート51.2部のシロップ中にスラリー化した。かくして得られたシロップスラリーを100°Cに5分間で加熱し、冷却し、ついで実施例1と同様に重合を開始させ、注型した。硬化中金型を回転させて沈降を阻止した。かく得られた注型品はシリカ粗粒子の存在による荒い表面を有していた。この製品の機械的性質を第II表に示す。

比較例I

ボールミルを実施例5に記載の粗い珪砂、単量体及び他の成分で満した。但し、この混合物を24時間ではなくわずか2時間微粉砕した。かくして、次の粒度分布をもつ粒子を含むスラリーが得られた：

10ミクロン以下の粒子、数により98%（7重量%）

50ミクロン以下の粒子、 - （29%）

100ミクロン以下の粒子、 - （55%）

第II表

試料	粒度 (重量%)	田げ弾性率 GN/m ²	田げ強度 MN/m ²	衝撃強度 KJ/m ²
実施例8	10ミクロン以下 55% 30ミクロン以下 100%	13.0	120	6.3
比較例I	100ミクロン以下 55% 250ミクロン以下 96%	10.9	71	3.2
比較例H	200ミクロン以下 50% 450ミクロン以下 99%	9.7	37	2.4

上記の結果は、粗粒子スラリーを処理する問題に加えて、粗粒子を用いた場合には実施例8により例証される本発明の製品の性質に比して著しく劣る機械的性質をもつ製品が得られることを示す。

実施例12、13及び14

実施例5の方法をシラン誘導体の濃度をシリカに基づき1.5%に増加させて反復した。硬化前にメチルメタクリレート濃度を硬化注型品中の最終シリカ濃度がそれぞれ50%、55%及び60容量%（67%、72%及び78重量%）になるように調節した。得られた硬化製品の機械的性質を第III表に示す。

表 III

実施例	シリカ 容量%	曲げ弾性率 GN m ⁻²	曲げ強度 MN m ⁻²	衝撃強度 KJ m ⁻²	1000gの荷重で1000サ イクル当りに除去された重量 百分率
12	50	12	128	6.3	1
13	56	14.8	135	6.1	1
14	60	15.3	150	6.1	1/3
比較例F	0	3	100	6-8	99

上記の結果は硬化複合材の機械的性質が粒子容量の増加につれてどの程度増大し続けるかを示すものである。更に、摩耗度の結果は基剤重合体に比して7.倍の改良が得られることを示す。

比較例 J

実施例12～14に記載の方法によるシリカ60容量%の複合材の製造を、シラン誘導体は使用するが重合体状分散剤を省略して行つたところ、割れ目及び傷のある注型品が得られた。

実施例15

実施例5と同様の微粉砕法に従つて、平均粒度200ミクロンの粗いβ-クリストパル石珪砂2726、508、メチルメタクリレート（Topanol A 100 ppmを含む）903、858、γ-メタクリルオキシプロピル トリメトキシシラン7.818及びメチルメタクリレート/メタクリル酸98:2共重合体分散剤57.898をステアイトボール97008を含む2ガロンのボールミルに投入した。このミルを60rpmで20時間回

転させ、ついでメチル型二酸化チタン顔料25%328を添加した。このミルを更に4時間回転させ、得られた分散物をボールから分離した。この流動性分散物はクリストパル石シリカ及び顔料粒子を77.8重量%含有し、微粉砕後の粒度分布は次の通りであつた：

10ミクロン以下の粒子、数により99%（70重量%）

50ミクロン以下の粒子、 - （99%）

75ミクロン以下の粒子、 - （100%）

この分散物309部にPerkadox Y 16開始剤1.18部を添加し、ついでメチルメタクリレート9.64部を蒸発させた。この分散物を離型剤で被覆したステンレス鋼製シート金型中に流し込み、ついで実施例1と同様に硬化した。かくして、シリカ及びミル粒子64容量%（81重量%）を含む无傷のシートが得られた。この製品の機械的性質は曲げ弾性率16.60 GN/m²、曲げ強度139.7 MN/m²、衝撃強度4.9 KJ/m²であつた。

実施例 16-17

これらの実施例では、無機充填剤の重合性液体中の分散物を酸性共重合体分散剤のカルシウム塩をその場で生成させることによつて安定化させるものである。

実施例 16

実施例 15 に記載の粗い β -クリストパル石珪砂 1333.5g、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン 3.82g、ルチニ型二酸化チタン 120g、メチルメタクリレートとメタクリル酸とのモル比 25:1 共重合体 4.15g、酸化カルシウム 0.36g（共重合体分散剤中に存在する酸に基づき 1 モル当量）及びメチルメタクリレート（Topanol A 100 ppm を含む）556.7g の混合物をステアタイトボール 5200g と共に 1 ガロンのボールミルに投入した。このミルを 24 時間回転させて実施例 5 と同様の粒度分布をもつ粒子 73g を含む分散物を得た。この分散物は 2 r.p.m. 20°C で 0.8 ポイズのブルックフィールド粘度を有していた。酸化カルシウムを使用せずに

シリカ及びルチル 50 容量多を含む光沢あるシートを得た。その機械的性質は曲げ弾性率 10.80 GN/m²、曲げ強度 11.2 MN/m²、衝撃強度 5 KJ/m² であった。

実施例 18

下記の成分を $\frac{3}{8}$ インチのステアタイトボール 60 容量多を含む 25 ガロンのボールミルに投入した

粗いクリストパル石珪砂 (実施例 15 に記載のもの)	2609 部
メチルメタクリレート (Topanol A 100 ppm を含む)	1045 部
\bar{M}_w 50000 (G.P.C. による) のメチル メタクリレート/ジメチルアミノエチル メタクリレート共重合体 (重量比 95:5)	26.3 部
γ -メタクリルオキシプロピル トリメトキシシラン	7.1 部
蒸留水	1.5 部

得られる同様の分散物は 2 r.p.m. で 33 ポイズの粘度を有する。前者の分散物 280 部にメチルメタクリレート 24 部及び Perkadox Y 16 開始剤 2.0 部を添加した。この段階で分散物のブルックフィールド粘度は 0.2 ポイズであつた。この分散物を実施例 1 と同様に注型し、硬化してシリカ及びルチル 50 容量多を含む光沢あるシートを得た。その機械的性質は曲げ弾性率 10.55 GN/m²、曲げ強度 11.3 MN/m²、衝撃強度 5 KJ/m² であった。

実施例 17

実施例 15 に記載のボールミルした分散物 280 部に、メチルメタクリレート単量体中のメチルメタクリレート/ブチルアクリレート（重量比 90:10）共重合体の 45g 溶液 22.32 部及び更にメチルメタクリレート単量体 1.78 部を Perkadox Y 16 開始剤 1.8 部と共に添加した。この段階で分散物のブルックフィールド粘度は 20 r.p.m. 20°C で 5.3 ポイズであつた。

この分散物を実施例 1 と同様に注型し、硬化し

この投入物対ボール間のボイドの容量比は 1/1 である。

このミルを 60 r.p.m. で $6\frac{1}{2}$ 時間回転させると、実施例 5 と同様のクリストパル石粒度分布をもつ分散物が 98g より高い収率で得られた。この分散物は微細クリストパル石 70g（50 容量多）を含有し、2 r.p.m. 20°C で 0.5 ポイズのブルックフィールド粘度を有していた。メチルメタクリレートを若干蒸発させると 0.40 ポイズの粘度をもつ 78g（55.6 容量多）分散物が得られた。

固体含量 70g の分散物に、内部離型剤として Zelec NE (du pont 社) として知られるアルカノールアミンで中和された脂肪酸ホスフェートを分散物に基づき 0.15g 及び Perkadox Y 16 をメチルメタクリレートに基づき 2g 添加した。この分散物を実施例 1 と同様にガラス平板金型中に流し込み、硬化してシリカ 54 容量多を含む光沢ある無傷のシートを得た。その機械的性質は曲げ弾性率 12.1 GN/m²、曲げ強度 14.0 MN/m²、衝撃強度 8.0 KJ/m² であった。

実施例 19

ノコートのミルに下記の成分を装入した：-

トンネル乾燥機で乾燥した平均粒度 324 g

200ミクロンの粗いカオリン

("Molochite" 60-80[°])

メチルメタクリレート 113 g

(Topanol A 100 ppmを含む)

γ-メタクリルオキシプロピル トリメトキシシラン 0.46 g

Mw 100000 (G.P.C.による)のメチル 2.8 g

メタクリレート/メタクリル酸(98:2)

共重合体

$\frac{3}{8}$ インチのステアタイト ボール 1050 g

このミルを9.0 r.p.m.で24時間回転させて微細乾燥カオリン76.3gを含む流動性分散物を得た。この分散物の最終粒度分布は次の通りであった：

実施例19に記載の共重合体分散剤 14.16 g

メチル メタクリレート 556.84 g

(100ppm Topanol A)

$\frac{3}{8}$ インチのステアタイト ボール 5200 g

このミルを60 r.p.m.で回転させてアルミナ三水塩72gを含むメチルメタクリレート中の微細低粘度分散物を得た。この分散物を実施例1と同様に重合を開始させ、注型し、硬化して曲げ弾性率/3.8 GN/m²及び曲げ強度80.7 MN/m²の機械的性質をもつ光沢ある無傷のシートを得た。このシートはブンゼンバーナー炎と1分間接触させた場合にも火災をとらえなかつた。

実施例 21

実施例5の方法を下記の成分をミルに装入して反復した：-

実施例15に記載の粗いβ-クリスト 2478.6 g

パール珪砂

特開 昭51-5383 (23)

10ミクロン以下の粒子、数により99.5%(70%)

50ミクロン以下の粒子、 - (93%)

75ミクロン以下の粒子、 - (97.5%)

100ミクロン以下の粒子、 - (100.0%)

この分散物を更にメチルメタクリレートで希釈し、実施例1と同様に重合を開始させ、硬化して無傷粒子50容量多を含む傷のないシートを得た。その機械的性質は曲げ弾性率/3.6 GN/m²、曲げ強度/30 MN/m²、衝撃強度6.6 KJ/m²であつた。

"Molochite"はムライト56%と無定形シリカ44%との混合物についてのEnglish China Clay社の登録商標である。

実施例 20

1ガロンのボールミルに下記の成分を装入した：

粗いアルミナ三水塩 1452 g

(BS過300以上80%；結合水34%、

遊離水0%)

γ-メタクリルオキシプロピル トリメトキシシラン 3.8 g

メチルメタクリレート 223.00 g

メチルメタクリレート 1045 g

(100 ppm Topanol A)

γ-メタクリルオキシプロピル トリメトキシシラン 7.1 g

実施例19に記載の共重合体分散剤 26.3 g

$\frac{3}{8}$ インチのステアタイト ボール 9700 g

このミルを24時間回転させた後、20℃、20 r.p.m.で3.5ボイズのブルックフィールド粘度をもつクリストベル石及びメチル73.5gを含むメチルメタクリレート中の分散物が得られた。この分散物の粒度分布は次の通りであつた：

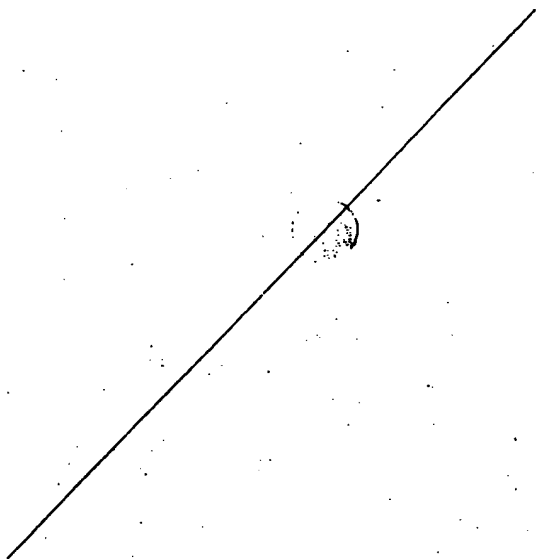
10ミクロン以下の粒子、数により99.7%(80.0%)

50ミクロン以下の粒子、 - (95.5%)

75ミクロン以下の粒子、 - (100.0%)

この分散物を更に単量体で20℃、20 r.p.m.で0.4ボイズのブルックフィールド粘度まで希釈

し、実施例1と同様に重合を開始させ硬化させて、クリストバル石及びルチル50容量%を含むシートを得た。その機械的性質は曲げ弾性率 10.6 GN/m^2 、曲げ強度 118.9 MN/m^2 、衝撃強度 5.9 KJ/m^2 であつた。



傷のシートを得た。この製品は実施例21に記載の製品と同様の機械的性質及び表面仕上げを有していた。実施例22に記載の燃焼試験を行つたところ、試料は実施例21の製品よりはるかにゆっくり燃焼した。

* Corvic P65/50 は噴霧乾燥したエマルジョンポリ塩化ビニルについてのI.C.I.社の登録商標である。

実施例 24

本例は流動性組成物の硬化を促進させかつ単量体の沸騰を阻止する架橋作用について説明する。

実施例21の分散物321gにメチルメタクリレート24.2g、エチレングリコールジメタクリレート6.0g及びPerkadox Y16 2.56部を添加した。得られた分散物を80℃炉内で予め加熱された平板金型中に流し込んだ。6分時間後金型から固体の傷のない注型品を取り出した。この成形品の内側温度は最高154℃に達し、その機械的性質は曲げ弾性率 13.0 N/m^2 、曲げ強度 128 MN/m^2 、衝撃強度 4.3 KJ/m^2 であつた。

実施例 22

実施例20及び21に記載の分散物をそれぞれ2:1の重量比で混合し、ついで実施例1と同様に重合を開始させ硬化させた。得られた硬化注型品は曲げ弾性率 12.4 GN/m^2 、曲げ強度 102 MN/m^2 の機械的性質を有していた。

この組成物から形成した長さ4インチ、幅1/2インチの棒の一端をブンゼンバーナー炎と1分間水平に接触保持した場合、組成物は点火し小さい青色の炎で燃焼したがこれは数秒で自然に消火した。

実施例 23

実施例21のボールミル化分散物1600部にポリ塩化ビニル粒子(Corvic P65/50*)4.3部を添加し、ついでメチルメタクリレート単量体4.3部を蒸発させた。その結果ポリ塩化ビニル粒子はメチルメタクリレート単量体中のオルガノゾル分散物を形成した。この分散物を実施例1と同様に注型し、硬化してポリメチルメタクリレート及びポリ塩化ビニルのマトリックス中にクリストバル石及びルチル53.6容量%を含む光沢ある無

上記の方法をエチレングリコールジメタクリレートを省略して反復したところ、気泡のある注型品が得られた。

実施例 25

実施例24の方法を金型及び炉の温度を90℃にして反復した。わずか4分後に金型から固体の傷のない注型品を取出した。この場合ピーク温度は155℃に達した。

実施例 26

本例は硬化工程中の単量体の沸騰を防止する無機粒子の「放熱」効果について説明する。

実施例21の分散物を、硬化後に複合材中に含まれるクリストバル石及びルチルの容量割合が60%になるように若干の単量体を除去することにより調整した。この分散物の重合を存在する遊離メチルメタクリレートに基づき2%のPerkadox Y16を用いて開始させ、ついで実施例24と同様に80℃で硬化を行つた。10分後固体注型シートを金型から取出した。これに対し、同条件下で硬化された50容量%の充填剤を含むシートは

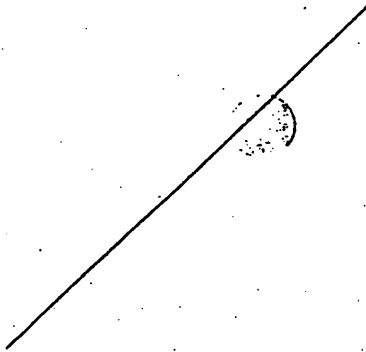
不良に傷がありかつ気泡のあるものであつた。

実施例 27-30

これらの実施例は流動性組成物を硬化させるために使用できる開始剤の種類及び開始剤の変動は硬化製品の機械的性質に余り影響を及ぼさないことを示す。

実施例24を下記に表示される開始剤を用いて反復した。

結果を下記に示す。



実施例 No.	開始剤 (平均分子量)	温度 ℃	硬化時間 分	曲げ弾性率 GPa	曲げ強度 MPa
27	2.5 BP, 2.5 DMPT	25°C	30	10.6	11.6
28	0.5 Y16, 0.5 ADIB	80°C	10	10.16	10.9
29	0.5 IPP, 0.5 DOP	80°C	9	10.56	11.4
30	0.15 IPP, 0.95 BP	80°C	13	10.94	11.1

BP = 過酸化ベンゾイル
DMPT = ジメチル パラトルイジン
Y16 = 'Perkadox' Y16 = ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)
ADIB = 2,2-アゾビス-イソブチロニトリル
IPP = ジイソプロピルペーベンゾイル
DOP = ジブチルペーベンゾイル

実施例 3.1

本例は回転成形法の使用に関するものである。実施例21に記載のオールミル化分散物500gに、実施例19に記載の分散剤11.5g、エチレングリコール ジメタクリレート8.5g、メチルメタクリレート8.5g、過酸化ベンゾイル1.6部及びジメチル パラトルイジン1.6部を添加した。かく得られた分散物のブルックフィールド粘度は20℃、20 r.p.mで4.0ボイズであつた。この分散物を1バイントのポリプロピレン製円錐台形密閉タイプ金型(頂面直径12cm、底面直径11cm、長さ12cm)の中に入れた。このタイプを対称軸の周囲に70 r.p.mでかつ縦軸の周囲に16.6 r.p.mで室温で回転させた。30分後、金型の内輪郭に正確に一致する薄壁成形品が得られた。

実施例 3.2

本例は繊維で変性させた複合材の製造に関する。使用した硬化性組成物は、開始剤を添加した20 r.p.m 20℃で0.6ボイズのブルックフィールド粘度をもつ実施例21に記載の分散物であり、こ

れは性質によりクリストバル石及びルチル50容量を含む硬化シートを与えるものである。この分散物を電動ポンプを用いてきわめて低圧ヘッド(10 p.s.i以下)で汲上げて、細断ストランドガラス繊維マット('Supra E Mat' FPL 4.36*)の二層及びガラス繊維表面ベールの二層を含む垂直に保持された厚さ3/8インチの平板金型の底部に挿入した。ポンプによる汲上げは分散物が金型の上部から流出するまで続けた。ついで金型の入口と出口を締めて金型を密閉し、試料を金型中で50℃において2時間、ついで80℃において2時間硬化させた。

得られた硬化製品は空気及び傷を伴わず、クリストバル石とルチル50%及びガラス繊維ストランド15.6%を含んでいた。その機械的性質は曲げ弾性率12.5 GN/m²、曲げ強度95.0 MN/m²、衝撃強度27.0 KJ/m²であつた。

* 'Supra E Mat' は1ストランド当たり約200本の繊維を有する重合体ラテックスで結合させた細断ガラス繊維ストランドマット(各繊維

の直径は約10ミクロンである)についてのFibre Glass社の登録商標である。

比較例 K

100ミクロンより大きい粒子を含む比較例Iに記載のスラリーを実施例32に記載の条件下でガラス繊維充填金型中に装入した。この金型はきわめて急速にブロック化し、更にスラリーを装入できなかつた。また、スラリー中のシリカ濃度を40容量%に低下させて行つたが、この場合も金型はブロック化した。

実施例 33

実施例24に記載の分散物(硬化製品中のクリストバル石及びルチル50容量%)381gを過酸化ベンゾイル2.5g及びジメチルパラトルイジン2.5gを用いて重合を開始させた。ついでこの分散物(20r.p.m.20℃で5ボイズより小さいブルックフィールド粘度をもつ)を表面ベールの一つの層及び連続ストランドガラス繊維マツト(FPL 455、各ストランドは直径10ミクロンの繊維約20本を含む)の一つの層で内張り

	引張時のアクリル面	圧縮時のアクリル面
曲げ弾性率 GN/m ²	6.5	6.5
曲げ強度 MN/m ²	115	109
衝撃強度 KJ/m ²	22.5	24

実施例 35

実施例21の分散物を更にメチルメタクリレートの添加により変性して得られた分散物を実施例1に記載の注型及び硬化後にクリストバル石及びルチルを50容量%含む厚さ3.3mmのシートを得た。このシートを空気炉中で180℃に加熱し、ついで直径10mmの孔の上方に置き、孔の一方の側に圧縮空気を適用して吹込により複合材を破壊させずに高さ9mmのプリスターを形成させた。このプリスターの頂部における厚さは約0.2mmである。

特開 昭51-5383(26)

された実施例31に記載のタブ金型中に装入した。この密閉金型を実施例31と同様に室温で1時間回転させた。かくして、繊維を完全に浸潤させかつ金型の輪郭と正確に一致した繊維で強化された薄型成形品が得られた。

実施例 34

清澄な厚さ1/32 インチの配向された注型ポリメチルメタクリレート(Perspex, I.O.I社)のシートを厚さ3/16 インチのキャビティシート金型の一面に対向して置いた。この金型中に実施例32に記載の細断ストランドマツトの二層を入れ、ついで金型面を閉鎖した。この金型中に実施例32の分散物を同様にしてポンプにより装入した。室温で10分間硬化し、80℃で後硬化した後、アクリルシートに結合した本発明によるガラス繊維強化複合材からなる厚さ3/16 インチの高品質成形品が得られた。

その機械的性質は次の通りであつた：

実施例 36

実施例21に記載の分散物から、クリストバル石及びルチルを50容量%含む厚さ3.3mmのシートを注型成形した。このシートを180℃に加熱し、実施例35と同様に吹込成形した。複合材の破壊なく高さ6mmのプリスターが形成された。

実施例 37

重合体分散剤として作用し得るモノカルボン酸末端重合体を含むが緩衝剤として作用するであろうジカルボン酸末端鎖を含まない不飽和ポリエステル樹脂を下記の成分の組合(トルエンを水運行剤として存在させる)により製造した：

イソフタル酸	2.6部
無水マレイン酸	3.2部
プロピレングリコール	4.2部

この際、グリコールの損失を避けるビグレックス(Vigreux)塔の使用により防止した。この反応は混合物の酸価が10mm KOH/gに低下するまで続行し、この時生成した水11.5部が採集された。ジカルボン酸末端鎖が存在する機会をより一層少

なくするために「Cardura」E 3.8部を添加し、反応混合物を約230℃で酸価が約1.0 当 KOH/g に低下するまで保持した。この時20個毎に約1個の連鎖が末端に酸基をもつようになつた。ついでバッチを80℃以下に冷却し、真空を適用してできるだけ多量のトルエンを除去し、反応混合物をスチレンで固形物含量約70%に希釈して粘度13ポイズ、ヒドロキシル価約25 当 KOH/g 及びポリエステル数平均分子量約2000~3000の不揮発性樹脂を得た。ついでこの生成物に「Topanol」354**を固体樹脂に基づき0.02%添加した。

下記の成分を土練りミキサーに投入し、2時間混合することによつてポリエステルの不揮発分50%のスチレン溶液中の50容量%シリカ分散物をつくつた：

微細シリカ (「Minusil」30***)	31.2部
上記のポリエステルの68% スチレン溶液	89.3部
スチレン	33.9部

10ミクロン以下の粒子数により 99.8% (62%)

50ミクロン以下の粒子 (86%)

100ミクロン以下の粒子 (100%)

実施例 38

下記の成分を土練りミキサーに投入し、2時間混合した：

Minusil 30	31.2部
実施例37に記載のポリエステルの スチレン溶液	50部
スチレン	65部
γ-メタクリルオキシ プロピル トリメトキシ シラン	2.98部
スチレン中の1%ヘイドロキノン溶液	1.0部

かくして、シリカ72%を含む低粘度解膠分散物が得られ、これを実施例37と同様に硬化させると高品質の注型品が得られた。その粘度及び機械的性質を第IV表に示す。

実施例 39

実施例38の方法をシラン誘導体を使用せずに行つた。この場合にも低粘度分散物及び高品質注型品が得られた。その粘度及び機械的性質を第

γ-メタクリルオキシ プロピル 2.98部
トリメトキシ シラン

ヘイドロキノンの1%スチレン 1.0部
溶液

かくして、自己脱泡性かつ自己拡張性であるシリカ71%を含む低粘度解膠分散物が得られた。この分散物の重合を存在する樹脂及びスチレンに基づき1.5%の過酸化ベンゾイルを用いて開始させた。ガラス板金型中の注型及び80℃で1時間の硬化後に高品質のブラックが得られた。その粘度及び機械的性質を第IV表に示す。

*「Cardura」E は典型的に245のエポキシ価をもつ分枝鎖C₉~C₁₈ 飽和脂肪酸のグリシジルエステルについてのShell International社の登録商標である。

**「Topanol」354 は2,6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェノールについてのI.C.I社の登録商標である。

***「Minusil」30は次の粒度分布をもつ乾式粉碎し空気分級したα-石英シリカについてのPennsylvania Glass Sand社の登録商標である。

IV表に示す。

比較例 L及びM

実施例37及び38の方法を、同様の組成をもつが2.5 当 KOH/gの酸価（不揮発性）をもつイソフタル酸に基づくポリエステルを用いてそれぞれ反復した。典型的な市販ポリエステルであるこのポリエステルの比較的高い酸価は、それが分散剤よりも凝集剤として作用する相当割合の短かいジカルボン酸末端鎖を含むことを示す。各々の場合にシリカ（Minusil 30）50容量%を含む分散物が得られた。この分散物の第IV表に示される著しく高い粘度はその分散物が凝集されていることを明らかに実証するものである。

比較例 N-Q

これらの例は実施例37-39及び比較例Mに記載の組成物においてシリカ充填剤を使用しない場合について示すものである。用いた硬化条件は実施例37と同じである。

結果を第IV表に示す。

第 IV 表

	組 成 物	2 rpm, 20℃におけるブルックフィールド粘度	機 械 的 性 質		
			曲げ弾性率 GNm ⁻²	曲げ強度 MNm ⁻²	衝撃強度 KJm ⁻²
実施例 37	スチレン中の 50% 低酸価ポリエステル: 50 容量% シリカ + シラン	50 ボイズ	11.9	113	4.7
比較例 N	50% 低酸価ポリエステル+スチレン: シラン使用せず	0.9 ボイズ	2.5	90	試験せず
比較例 L	スチレン中の 50% 高酸価ポリエステル: 50 容量% シリカ + シラン	750 ボイズ	-----	試験せず	---
比較例 O	50% 高酸価ポリエステル+スチレン: シラン使用せず	0.6 ボイズ	-----	試験せず	---
実施例 38	スチレン中の 30% 低酸価ポリエステル: 50 容量% シリカ+シラン	12.7 ボイズ	12.5	101	4.2
実施例 39	スチレン中の 30% 低酸価ポリエステル: 50 容量% シリカ	6.5 ボイズ	12.2	29	2.0
比較例 P	スチレン中の 30% 低酸価ポリエステル: シリカ使用せず	0.12 ボイズ	充分に硬化しなかつた (14% 遊離スチレン)		
比較例 M	スチレン中の 30% 高酸価ポリエステル: 50 容量% シリカ	700 ボイズ	試 験 せ ず		
比較例 Q	スチレン中の 30% 高酸価ポリエステル: シリカ使用せず	0.1 ボイズ	充分に硬化しなかつた (17% 遊離スチレン)		

第 IV 表の結果から、二官能価の酸基を含む可能性の小さい低酸価ポリエステルは高酸価ポリエステルよりもはるかに低粘度の分散物を与えることが明らかである。硬化時に実施例 37, 38 及び 39 の流動性組成物はマトリックス重合体より強い複合材を形成させる。この効果は 30% 不揮発分のポリエステル組成物の場合に最も顕著である。というのは、充填剤を含まない 30% 不揮発分ポリエステルは均質な固体に硬化さえしないからである。

実施例 40

本例及び実施例 41-42 はメタル メタクリレート及びエポキシ樹脂のビス(メタクリル酸)付加物から誘導されるマトリックス重合体の使用について説明する。

3 m²/g の表面積及び次の粒度分布:

5 ミクロン以下の粒子, — (40%)

10 ミクロン以下の粒子, 数により 99.9% (81%)

50 ミクロン以下の粒子, — (100%)

をもつ微細 β-クリストバル石シリカ 1640 部を、メタル メタクリレート 120 部と Epikote[®] 1004 (エピタロールヒドリンとジフェニロールプロパンとの分子量約 1800 の縮合生成物についての登録商標) として知られるエポキシ樹脂のビス(メタクリル酸)付加物のメタル メタクリレート中の 80% 溶液 480 部との混合物中に、後記の分散剤溶液 40 部の存在下で分散させた。この分散は実験室用の高速度トランス キャビテーション分散機 (Torrance Cavitation Dispenser) を用いて行ない、単量体/付加物混合物を攪拌する間にシリカを徐々に添加し、最後に分散機を 1000 r.p.m. で 30 分間作動させてこの操作を完結させた。かくして得られた流動性分散物の粘度を B 型粘度計、マルクスビード モデル RVP (Brookfield Engineering Laboratories 社製) により測定した。この分散物の一部に Perkadox Y16 開始剤を単量体/付加物含量に基づき 2% 溶解し、減圧下で脱気を行ない、ついで 80℃ で 2 時間、80℃ で 2 時間成形してシリカ 64 容量

を含む複合材のシートにした。その物理的及び機械的性質を第V表に示す。第V表において粘度は20℃においてボイズで表わしたものである。剪断増粘性又は剪断減粘性組成物の場合に二つの粘度値(a)及び(b)が示されるが、(a)はB型スピンドルを用いて2 r.p.mで測定したものであり、(b)は向ジスピンドルを用いて20 r.p.mで測定したものである。実質的にニュートン流れの組成物の場合には粘度値は唯一つ示すが、これは2 r.p.mで測定した値である。

上記の方法で用いたエポキシ樹脂のビス(メタクリル酸)付加物は下記の成分を135~140℃において還流下で1½時間加熱することにより製造した：—

Epikote 1004	720 部
酢酸ブチル	500 部
ハイドロキノ	0.1部
ジメチル アミノ エタノール	2 部
メタクリル酸	70 部

かくして、エポキシ樹脂中に存在するエポキシ基

の90%をメタクリル酸によりエステル基に転化させた(酸価測定により認められる)。ついで溶剤を減圧下で70℃において除去し、残留物をメチル メタクリレート中に溶解して50%溶液を得た。

上記の方法で用いた分散剤溶液は次のようにして調製した。前述のエポキシ樹脂付加物の製造をメタクリル酸の量を50部に減少させて行つた。得られた生成物に溶剤を除去せずにD-ニトロ安息香酸33部及びジメチル アミノエタノール1部を添加した。この混合物を還流下で135~140℃で2½時間加熱し、ついで溶剤を真空下で70℃で除去した。形成された分散剤をメチルメタクリレート中に溶解して50%溶液を得た。

比較例 R

実施例40の方法を分散剤の溶液を使用せずに反復した。得られた分散物の粘度測定からそれは実質的に剪断増粘性を示すことが認められた。結果を第V表に示す。

実施例 41

実施例40の方法を、シリカを1000 r.p.mで30分間分散させる最終工程の直前に、シリカ/単量体/付加物の混合物2240部にγ-メタクリルオキシプロピル トリメトキシシラン及び水をそれぞれ4部及び1部の割合で添加して反復した。結果を第V表に示す。

第 V 表

実施例	組成物	流動性組成物の粘度		複合材の性質		
		(a)*	(b)*	曲げ弾性率 GNm ⁻²	曲げ強度 MNm ⁻²	衝撃強度 KJm ⁻²
40	分散剤使用	25	129	12.0	88.5	4.0
比較例 R	分散剤使用せず	100	440	13.7	109	5.4
41	分散剤と界面活性剤使用	22	89	12.5	130.7	6.6

* (a) B型スピンドルを用いて測定

(b) B型スピンドル5又は6を用いて測定

第V表に示される結果により、重合体状分散剤を用いて得られる硬化性組成物の流動性における著しい改良及び充填剤の分散工程中に界面結合剤を配合させることによつて流動性が更に改良されることが実証される。

実施例 42

実施例40の方法を、微細シリカ1640部、メチルメタクリレート120部、エポキシ樹脂付加物の50%溶液310部、後記の分散剤溶液170部及び水1部を原料として反復した。得られた分散物は(a)66ボイズ(スピンドルNo3)及び(b)378ボイズ(スピンドルNo6)の粘度を有していた。硬化複合材はシリカ54.0容量%を含み、曲げ弾性率15.1 GN/m²、曲げ強度154 MN/m²及び衝撃強度7.9 KJ/m²を有していた。

この方法で用いた分散剤溶液は次のようにして得た。実施例40においてエポキシ樹脂付加物の製造について記載した方法を、メタクリル酸の量を50部に減少させて行つた。付加物の50%溶液にγ-アミノプロピル トリメトキシシラン

35部を添加し、得られた混合物を一晩放置させて付加物の残留エポキシ基とシラン誘導体のアミノ基との反応を完結させた。

実施例 43

本例はスチレンとクロロフェニルマレイミドに基づく重合系について説明する。

クロロフェニルマレイミド312部を若干加温しつゝスチレン208部中に溶解してモル比1:3の共単量体混合物を得た。これに後記の分散剤の50%溶液26部を添加し、ついで実施例40に記載の微細シリカ1410部を添加した。このシリカを実施例40と同様に分散させ、1000 r.p.m.における最終分散工程の直前にγ-メタクリルオキシ プロピル トリメトキシシラン3.5部及び水0.7部を添加した。かくして粘度9ボイズの流動性分散物が得られ、これを実施例40と同様に硬化してシリカ53.7容量%を含む複合材のシートを得た。

本例で用いた分散剤溶液は次のようにして得た。ブタノール0.85部、グリシジル メタクリレー

ト2.0部及びヒドロキシイソプロピル メタクリレート17.8部の30℃に加熱した混合物に、メタクリル アミド2.55部を溶解を助長させるための若干量の水と共に添加した。ついでスチレン13.2部、2-エチルヘキシルアクリレート20.1部及び第3級ブチル ペルペンゾエート0.5部を添加した。キシレン42.2部を還流温度(140℃)に加熱し、これに前述の単量体混合物を3時間かけて供給し、1時間後更に第3級ブチルペルペンゾエート0.1部を添加した。還流温度での加熱を混合物の固体含量が49-51%になるまで続行した。ついで混合物を110℃に冷却し、p-アミノ安息香酸0.6部及び"Armeen" DMCD(ジメチルココアミンについての登録商標)0.1部を添加した。還流温度での加熱を再び開始し、混合物が0.5% KOH/gの酸価を有するまで続行した。ついでキシレンを真空蒸留により除去し、残留固体重合体をスチレン中に溶解して50%溶液を得た。

比較例 8

実施例43の方法を分散剤溶液を使用せずに反復した。シリカをわずか38容量%添加すると、分散物はきわめて硬変性となり成形できなかつた。

実施例 44

本例及び実施例 45 はヒドロキシエチル メタクリレートとメラミン-ホルムアルデヒド樹脂との反応生成物と共重合されたメチルメタクリレートに基づく重合系の使用について説明する。

メラホルムアルデヒド 180 部、メラミン 126 部、ローブタノール 185 部及び水 200 部との混合物を $\frac{1}{2}$ N 水酸化ナトリウム溶液を用いて pH 9.0 に調節し、ついで還流下で 30 分間加熱した。この混合物にヒドロキシエチル メタクリレート（これは混合物の pH を 4.5 に低下させるに充分な遊離メタクリル酸を含む）780 部、ハイドロキノン 0.5 部及びトルエン 200 部を添加した。得られた混合物を加熱し、水をディーンアンドスターク分離器を用いて蒸留により除去した。3 時間の蒸留中、混合物の温度は 88°C から 120°C に上昇し、水性留出物 314 cc が除去された。生成物を尹過して低粘度シロップを得た。ついで実施例 40 に記載の微細シリカ 1210 部、該シロップ 125 部、メチルメタクリレート 375

部及び実施例 18 に記載のメチル メタクリレート-ジメチルアミノエチル メタクリレート共重合体分散剤 20 部から実施例 40 に記載の方法により分散物を調製した。得られたきわめて流動性の分散物の性質及びこの分散物の硬化により形成されたシリカ 48.0 容量%を含む複合材の性質を第 VI 表に示す。

実施例 45

実施例 44 の方法を、1000 r.p.m. における 30 分間の最終分散工程の直前に、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン 5 部及び水 1.25 部を添加して反復した。得られた分散物及びそれから形成された複合材の性質を第 VI 表に示す。

比較例 T

実施例 44 の方法を共重合体分散剤を使用せずに反復した。得られた分散物はシリカの添加中に急速に揺変性となりかつわずかに 6.6 容量%のシリカを配合できるにすぎなかった。この分散物及び形成された複合材の性質を第 VI 表に示す。

第 VI 表

実施例 NO.	組成物の型	流動性組成物の粘度 ポイズ	複合材の性質		
			曲げ弾性率 GN/m ²	曲げ強度 MN/m ²	衝撃強度 KJ/m ²
44	分散剤使用	0.85	12.23	81.9	3.21
45	分散剤+ 界面結合剤	0.74	11.81	119	5.55
比較例 T	分散剤も 結合剤も使用せず	6.5	11.48	66.9	3.14

この場合にも上記の結果から、重合体状分散剤及び更に界面結合剤を配合させることにより得られる硬質組成物の流動性及び形成される複合材の性質が顕著に改良されることが認められる。

実施例 46

本例は重合体マトリックスの基剤としてメチルメタクリレートとビニリデン末端ウレタンプレポ

リマーとの共重合体の使用について説明する。

“Desmodur”N（三官能価イソシアネートについての登録商標）400 部をメチルメタクリレート 686 容量部中にハイドロキノン 0.1 部及びジブチル錫ジラウレート 1.0 部と共に溶解し、これにヒドロキシエチル メタクリレート 286 部を 45 分間に徐々に添加し、混合物を更に 90 分間放置させる（この間に温度は約 50°C に上昇することによってプレポリマーを製造した）。

次に分散物を、実施例 40 に記載の微細シリカ 1340 部、上記のプレポリマー 220 部、メチルメタクリレート 220 部、後記の分散剤溶液 60 部及び水 1.2 部から実施例 40 に記載の方法により調製した。この分散物はわずかに 2.0 ポイズの粘度をもつきわめて流動性のものであり、容易に成形加工によりシリカ 53.3 容量%を含有しかつ曲げ弾性率 12.04 GN/m²、曲げ強度 129.6 MN/m² 及び衝撃強度 6.75 KJ/m² の優れた機械的性質を有する複合材を与えた。

この方法で用いた分散剤溶液は、“Desmodur”

N 480部をメチルメタクリレート806部中に
 バイドロキノン0.1部及びジブチル錫ジラウレ
 ート1.0部と共に溶解し、ついでヒドロキシエチル
 メタクリレート260部を45分間かけて添加し、
 混合物を更に $\frac{1}{2}$ 時間放置せしめ、最後に γ -ア
 ミノプロピル トリメトキシシラン72部を添加
 し、得られた混合物を一晩放置することによつて
 調製した。

比較例 U

実施例 46の方法を、分散剤溶液を使用せずか
 つブレポリマー及びメチルメタクリレートの量を
 各々250部に増加させて反復した。得られた分
 散物はきわめて粘稠で成形できなかつた。

実施例 47

本例はポリスチレンに基づく重合体マトリックス
 を、分散剤及び界面結合剤の存在下における微
 粉砕により得られた充填剤と共に使用する場合を
 説明する。

粗い β -クリストバル石シリカ/264部、ス
 テレン497部、 γ -メタクリルオキシプロピル

0.6ミクロンの沈降硫酸バリウム) 1700部を
 メチルメタクリレート500部及び実施例 40に記
 載の共重合体分散剤20部中に実施例 40に記載
 の方法を用いて分散させた。かくして、Blanc
 Fixe 43.6容量%を含むきわめて流動性分散物
 (粘度2.5ポイズ) が得られた。

実施例 48

実施例 48の方法を、共重合体分散剤として実
 施例 18に記載の分散剤18部を使用しかつBlanc
 Fixe の量を2330部に増加させて反復した。
 得られた分散物は充填剤50容量%を含みかつ(a)
 33ポイズ(スピンドル No. 4) 及び(b) 140ポ
 イズ(スピンドル No. 7) の粘度を有していた。
 この分散物の硬化により得られた複合材は曲げ弾
 性率12.04 GN/m²、曲げ強度44.1 MN/m²、衝
 撃強度1.68 KJ/m² を有していた。

実施例 50

実施例 49の方法を、Blanc Fixe を全部添加
 した後にメタクリル酸5部を添加して反復した。
 この添加時に分散物の流動性の迅速な実質的増加

トリメトキシ シラン3.5部、水1.0部及び後記
 の共重合体分散剤のステレン中の25%溶液50
 部を実施例 51に記載の方法によりボールミル中で
 粉砕した。得られた分散物はシリカ50.0容量%
 を含み、わずか0.6ポイズの粘度を有していた。

ここで用いた分散剤はレスー1:4-ポリイソ
 プレンとポリ(ジメチルアミノエチル メタクリ
 レート)との重量比1:1のブロック共重合体
 (両重合体ブロックは分子量10000を有する)
 である。

比較例 V

実施例 47の方法を分散剤溶液及びシラン誘導
 体を使用せずかつステレンの量を540部に増加
 させて反復した。得られた分散物はシリカ50.0
 容量%を含むが、粘稠で著しく揺動性であつた。

実施例 48

本例及び実施例 49と50はメチルメタクリレ
 ートに基づく重合系で無機充填剤として硫酸バリ
 ウムを所用する場合について説明する。

Blanc Fixe (表面積3.5 m²/g 平均粒度0.5 ~

0.6ミクロンの沈降硫酸バリウム) 1700部を
 メチルメタクリレート500部及び実施例 40に記
 載の共重合体分散剤20部中に実施例 40に記載
 の方法を用いて分散させた。かくして、Blanc
 Fixe 43.6容量%を含むきわめて流動性分散物
 (粘度2.5ポイズ) が得られた。

比較例 W

実施例 48の方法を共重合体分散剤を使用せず
 に反復した。メチルメタクリレートにわずか15
 容量%のBlanc Fixe を添加した後に、分散物は
 更に充填剤を添加できない程ダイラタント
 (dilatant) 性になつた。

実施例 51

本例及び実施例 52では、重合体マトリックス
 ステレン-ジビニルベンゼン-モノブチル マレ
 エート共重合体から得た。

実施例 40に記載の微細シリカ/300部を、
 ステレン180部、ジビニルベンゼン(エチルビ
 ニルベンゼン中の54%溶液として) 30部、モ

第 VII 表

実施例 No.	組成物の型	流動性組成物 の粘度ポイズ	複合材の性質		
			曲げ弾性率 GN/m ²	曲げ強度 MN/m ²	衝撃強度 KJ/m ²
51	分散剤使用	10	4.0	16.8	1.7
52	分散剤+ 界面結合剤	10	2.0	13.5	2.8

ノブチルマレエート340部及び実施例18に記載の共重合体分散剤9部中に実施例40に記載の方法を用いて分散させた。

かくして得られたシリカ50容量%を含む分散物の性質及びその脱気及び硬化により得られた無傷の成形シートの性質を第VII表に示す。

実施例52

実施例51の方法を、1000 r.p.m. における最終分散工程の直前に混合物にアーマタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン5部及び水1部を添加して反復した。得られたシリカ50容量%を含む分散物及び形成された硬化複合材の性質を第VII表に示す。

比較例X

実施例51の方法を共重合体分散剤を使用せずに反復した。シリカをわずかに約42容量%配合した時に分散物はきわめて粘稠となり成形できなかった。

31.5ポイズ(スピンドルNo. 3)の粘度をもつ流動性のものであつた。これを脱気し成形して充填剤含量55.4容量%の複合材シートを容量に得た。

実施例54

実施例53の方法を、炭酸カルシウムの完全添加後にメタクリル酸5部を添加して反復した。これは分散物の流動性を増加させ、その粘度は(a)69ポイズ(スピンドルNo. 8)及び(b)13ポイズ(スピンドルNo. 3)であり、それはより容易に脱気かつ成形できた。

比較例Y

実施例53の方法を共重合体分散剤を使用せずに反復した。得られた分散物の高粘度のため炭酸カルシウムはわずかに約40容量%しか配合できなかった。

実施例55

実施例40に記載の微細シリカ1600部を、ブチルアクリレート500部、ポリプロピレングリコールジメタクリレート0.5部、アーマタ

実施例53

次の粒度分布：

20ミクロン以上の粒子	17重量%
10ミクロン以上の粒子	30%
5ミクロン以上の粒子	53%
2ミクロン以上の粒子	72%

をもつ炭酸カルシウム白亜No. 16 970部を、実施例18に記載の共重合体分散剤17部を含むメチルメタクリレート300部中に実施例40に記載の方法を用いて分散させた。得られた分散物は(a)12ポイズ(スピンドルNo. 8)及び(b)

リルオキシプロピルトリメトキシシラン3.5部、水0.7部及び分散剤としてのブチルアクリレートとジメチルアミノエチルメタクリレートとの90/10共重合体13部中に実施例40に記載の方法により分散させた。かくして、シリカ57.7容量%を含む粘度0.7ポイズの分散物が得られ、これは容易に脱気し成形して複合材のシートに形成された。

実施例56

本例は重合体マトリックスをエポキシ基含有プレポリマーの開環付加重合により形成させた複合材の製造について説明する。

"Epikote" 828 (Shell Chemical 社の登録商標；ジフェニルプロパンとエピクロルヒドリンとの反応により生成されるジエポキシド) 40部をEpoxy No. 8 (Proctor and Gamble 社製のC₁₂-14 一価アルコールのグリシジルエーテルの混合物) 60部及び後記の分散剤5部と混合した。この混合物中にβ-クリストバル石珪砂24.5部をトランス キヤピテーション分散機を

用いて分散させた。かくしてシリカ50容量を
含む流動性分散物（粘度24ポイズ）が得られた。
この分散物100部をジエチレン テトラミン3
部の添加により重合させて硬質弾性な複合材を得
た。

本例で用いた分散剤は“Epikote” 828の100
部をp-ニトロ安息香酸10部とジメチルアミノ
エタノール1部の存在下で140〜150°Cで
30分間反応させることによつて製造した。

上記の方法において分散剤を使用せずに得られ
た同様の分散物ははるかに粘糊であり、従つて満
足できる複合材に成形するのがより困難であつた

特許請求の範囲第(1)項に記載の発明の実施態様
を要約すれば次の通りである。

(1) 重合性有機液体(A)が、重合により重合体鎖
中の反復単位が炭素-炭素結合によりあるいは異
原子が介在したかかる結合により結合されている
固体重合体を生成し得る少くとも一種の液状単量
体であること。

(2) 上記の単量体が付加重合し得る不飽和単量

体であること。

(3) 単量体の少くとも一種がメチルメタクリレ
ートであること。

(4) 重合性有機液体(A)が少くとも一種の予め形
成された重合体と上記(1)で急硬化される少くとも一
種の単量体との混合物であること。

(5) 重合性液体が1ポイズ以下の粘度を有する
こと。

(6) 無機充填剤(B)の粒子の99%（数により）
が10ミクロン以下の粒度をもつこと。

(7) 充填剤中に存在する粒子の最大粒度が50
ミクロンであること。

(8) 充填剤粒子が20〜200 μ /ccの表面積を有
すること。

(9) 重合性有機液体(A)がガラス質又は結晶性の
重合体を生成させ、無機充填剤粒子(B)が全硬化性
組成物の50〜80容量を構成すること。

(10) 重合体状分散剤(C)が重合性液体(A)により溶
媒和され得るものでありかつ充填剤粒子(B)と係合
し得る基を有する単量体単位が1〜20重量%存

在するランダム共重合体であること。

01. 重合体状分散剤(C)中の粒子と係合する基が、
粒子表面上に存在する補足的な極性又は反応性の
基に対して特定の親和力を有する極性基又は化学
的反応性基であること。

02. 重合体状分散剤(C)中の粒子と係合する基が
重合性液体(A)により比較的溶媒和されない重合体
鎖であること。

03. 重合性有機液体(A)がメチルメタクリレート
であり、重合体状分散剤(C)がメチルメタクリレ
ートとメタクリル酸（随意にその金属塩に転化さ
れ得る）とのランダム共重合体であること。

04. 重合性有機液体(A)がメチルメタクリレート
であり、重合体状分散剤(C)がメチルメタクリレ
ートとジメチルアミノエチルメタクリレート
（随意にその第4級塩又は酸塩に転化され得る）
とのランダム共重合体であること。

05. 組成物中に更に、重合体マトリックスを充
填剤粒子に結合させる低分子量添加剤を含ませる
こと。

特許請求の範囲第(2)項に記載の発明の実施態様
は次の通りである。

(1) 充填剤粒子(B)を重合性液体(A)又はその液状成
分及び重合体状分散剤(C)の存在下で粗い非コロイ
ド粒子の微粉碎により形成させること。

(2) 上記の微粉碎工程中に重合体マトリックス
を充填剤粒子に結合させる低分子量添加剤を存在
させること。

(3) 有機集合体マトリックスとそれに分散され
かつ係合された粒状無機強化相とを含有する多成
分複合材を、特許請求の範囲(3)に記載の流動硬化
性組成物を硬化させてその重合性有機液状成分を
固体重合体に転化させることによつて製造するこ
と。

(4) 上記の硬化工程中に架橋反応を生起させる
こと。

手続補正書 (自発)

昭和50年8月27日

6. 添附書類の目録

- (1) 明細書 1 通
 (2) 図面 ~~1 通~~
 (3) 委任状 1 通
 (4) 優先権証明書 1 通 追て補充
 (5) 願書副本 1 通

特許庁長官 殿

7. 前記以外の発明者、代理人

- (1) 発明者
 住所 イギリス国、パークシャー、ウインドソー、クレ
 パー・パーク、22
 氏名 デモンド・ウィルフリード・ジョン・オズモンド
 住所 イギリス国、チエシャー、ストックポート、ウォー
 レー・ブリッジ、トットブルック・クロス、2
 氏名 バリー・ジョン・トープ

- (2) 代理人
 住所 東京都港区西新橋1丁目2番9号
 三井物産館内 金丸特許事務所内

氏名 朝 内 忠 夫

同所 八 木 田 茂

同所 浜 野 孝 雄

同所 森 田 哲

1. 事件の表示

昭和50年特許願第63574号

2. 発明の名称

成形用の安定な流動硬化性組成物
及びその製造法

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住所 イギリス国、ロンドン市、エス、ダブリュ、1 ミルバン、
イムペリアルケミカルハウス (各地その他表示なし)

(981) 名称

イムペリアルケミカル・インダストリス・リミテッド

4. 代理人

住所 東京都港区西新橋1丁目2番9号、三井物産館内

(2400) 氏名 金 丸 義 男

(6145) 氏名 朝 内 忠 夫

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

- (1) 明細書第1頁第10行の「脂肪族」を「脂
 環族」と補正する。
 (2) 同第27頁第3行の「分散」を「分散剤」
 と補正する。
 (3) 同第30頁下から第3行の「共重合体」を
 「共単量体」と補正する。
 (4) 同第31頁下から第4行の「例基」を「側
 基」と補正する。
 (5) 同第32頁第6行の「シリカ」を「シリカ
)」と補正する。
 (6) 同第43頁下から第3行の「こと。」を「
 こと；に基因すると考えられる。」と補正する。
 (7) 同第48頁第13行の「多目的」を「大き
 い物体」と補正する。
 (8) 同第57頁第4行の「複合剤」を「複合材
 」と補正する。
 (9) 同第62頁下から第3行の「及在」を「存

在」と補正する。

(10) 同第63頁第1行の記載を削除する。

(11) 同第63頁第9行の「1.14多」の後に
 「(シリカに基づき1.7重量多)」を挿入する。(12) 同第74頁第1行の「数により98多」
 を「一」と補正する。(13) 同第80頁第9行の「ルチニ」を「ルチ
 ル」と補正する。(14) 同第83頁第7行の「0.5」を「0.05
 」と補正する。(15) 同第86頁第3行の「回転」を「10時
 間回転」と補正する。(16) 同第90頁下から第3行の「時間」を「
 分」と補正する。(17) 同第99頁第9行の「重合体」を「重合
 体類」と補正する。(18) 同第104頁第N段中、第2欄第4行及
 び第8行の「シラン」を「シリカ」と補正する。(19) 同第113頁下から第4行の「の酸価」
 を「より小さい酸価」と補正する。

(20) 同第113頁末行の「溶散」を「固体溶散」と補正する。

(21) 同第117頁下から第3行の「硬以性」を「硬化性」と補正する。

(22) 同第120頁末行の「33」を「3.3」と補正する。

(23) 同第128頁第3行の「急機」を「定機」と補正する。

(24) 同第30頁第10～11行の「サブスタ
ンティブ (substantive) である」及び同下から
第4行～第3行の「サブスタンティブである」を
「親和力を示す」とそれぞれ補正する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.